BEITRAG ZUR KENNTNIS DER ÄTHYLENAZOFARBSTOFFE

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
GOPINATH R. NAIR
aus
Pattambi / Indien

München 1968
Mikrokopie GmbH

1966

BEITRAG ZUR KENNTNIS DER ÄTHYLENAZOFARBSTOFFE

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Gopinath R. Nair

aus

Pattambi / Indien

München 1968

Mikrokopie GmbH

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren R. Wizinger

S. Fallab

Basel, den 5. Juli 1966

Prof. W. Habicht

Dekan

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

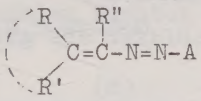
THIS THESIS IS GRATEFULLY
DEDICATED TO
PAPAJI AND AMMAJI

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Farbenchemie der Universität Basel ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Wizinger, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für seine wertvollen Anregungen und seine stete Hilfsbereitschaft meinen herzlichsten Dank aussprechen.

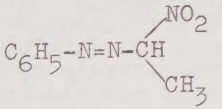
Theoretischer Teil

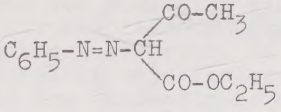
Als Aethylenazofarbstoffe sollen im folgenden bezeichnet werden Farbstoffe, in welchen die Azogruppe wenigstens auf einer Seite an eine nicht cyclische Doppelbindung gebunden ist. Ihre Konstitution lässt sich durch die allgemeine Formel



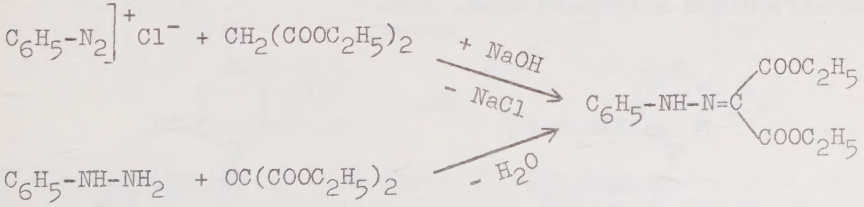
wiedergeben. Hierbei bedeuten R, R', R" einwertige Reste, deren Natur innerhalb ziemlich weiter Grenzen variieren kann, mit der Einschränkung, dass wenigstens einer der Reste R und R' die Kupplung begünstigen und der Rest R" die Kupplung nicht verhindern soll. R und R" können eventuell ringförmig miteinander verknüpft sein. A bedeutet das Ringsystem eines diazotierbaren Amins.

Die am längsten bekannten Aethylenazofarbstoffe sind die Kupplungsprodukte von Diazoniumsalzen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen. 1875 hat Victor Meyer (1) gefunden, dass Nitroäthan in alkalischer Lösung mit Phenylhydrazoniumsalzen zu kuppeln vermag, und zwei Jahre später fand er (2), dass dies auch beim Acetessigester der Fall ist. Da der Begriff der Tautomerie damals noch unbekannt war, formulierte Victor Meyer die beiden Produkte folgendermassen:



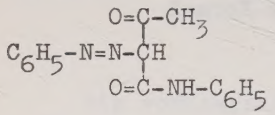


1888 stellte Richard Meyer (3) fest, dass bei der Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf Malonsäuredimethylester das gleiche Produkt erhalten wird wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mesoxalsäurediäthylester:

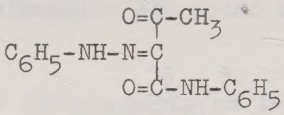


Somit stellt sich die Frage, ob nicht alle Kupplungsprodukte von Diazoniumsalzen mit methylenaktiven Verbindungen Arylhy-

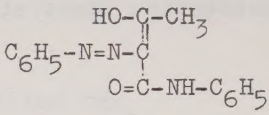
drazonstruktur haben. Nachdem nun die Tautomerieverhältnisse bei 1,3-Dicarbonylverbindungen und ihren Derivaten im wesentlichen aufgeklärt sind, steht fest, dass bei den Kupplungsprodukten mit Diazoniumsalzen drei tautomere Formen grundsätzlich wenigstens möglich sind, nämlich die Azo-Keto-Form (A), die Arylhydrazon-Form (B) und die Azo-End-Form (C), z.B. bei dem Kupplungsprodukt von Phenyldiazoniumsalz mit dem viel benutzten Acetessigsäureanilid.



(A)

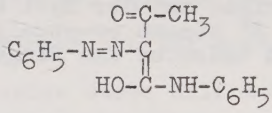


(B)

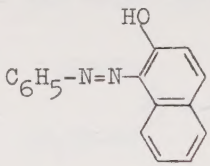


(C)

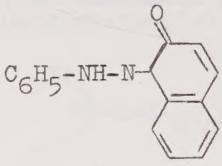
In Frage kommen könnte in diesem Fall auch noch eine zweite Enolform:



Besonders eingehend erörtert wurde das Problem, ob den Kupplungsprodukten mit in o-Stellung kuppelnden Phenolen o-Oxyazostruktur (D) oder o-Chinonphenylhydrazonstruktur (E) zuzuschreiben sei, z.B.:

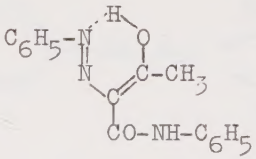


(D)

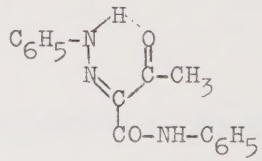


(E)

Heute hat diese Fragestellung an Schärfe verloren, seitdem erkannt wurde, dass in derartigen Produkten intramolekulare Wasserstoffbrücken vorhanden sind, z.B.:



bzw.

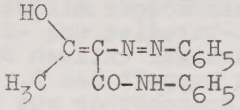


Es handelt sich also um zwei tautomere Formen, in denen der Wasserstoff sowohl dem Sauerstoff- wie dem Stickstoffatom be-

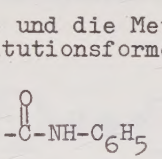
nachbart ist, wobei er einmal dem Sauerstoff- und das andere Mal dem Stickstoffatom etwas näher steht. So ist es verständlich, dass eine präparative Trennung der beiden Formen noch nicht gelungen ist.

Eine ganze Anzahl von Azofarbstoffen aus 1,3-Dicarbonylverbindungen als passive Komponenten hat grosse technische Bedeutung erlangt. Es sei nur hingewiesen auf die sehr wichtigen Pigmentfarbstoffe des Hansagelbtypus, welche durch Kuppeln von Diazoniumsalzen ohne löslich machende Gruppen mit Acetessigsäureanilid und Derivaten desselben gewonnen werden. Ferner sei erinnert an die gelben Entwicklungsazofarbstoffe aus Acetessigsäuretolidid, dem sogenannten Naphtol AS-G, und verwandten Verbindungen, mit deren Hilfe die Gelblücke im Naphtol-AS-Sortiment geschlossen wurde.

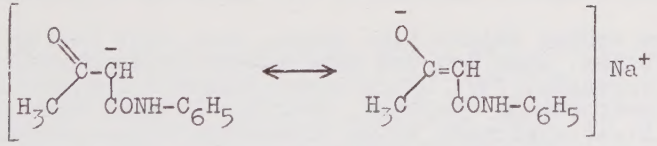
In den Farbstoffen vom Hansagelbtypus



entsprechen die Hydroxyl- und die Methylgruppe der Reste R und R' der allgemeinen Konstitutionsformel. Die Säureanilidgruppe



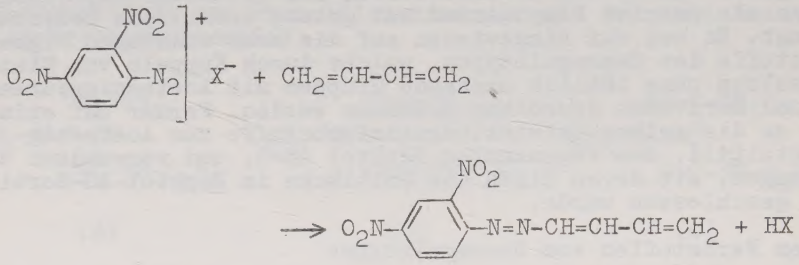
entspricht dem Rest R". Die Hydroxylgruppe und die Methylgruppe haben Auxochromcharakter und begünstigen daher die Kupplungsfähigkeit. Die Säureanilidgruppe hat den Charakter eines schwachen Chromophors; sie ist eine elektronenbindende Gruppe, die an und für sich die Kupplungsfähigkeit herabsetzt. Da sie aber durch ihren elektronensaugenden Charakter azidifizierend wirkt, begünstigt sie die Enolisierbarkeit des Acetessigsäureanilids und dessen Löslichkeit in Alkali. Im Anion des Natriumsalzes stellt sich Mesomerie ein zwischen einer Carbeniat- und einer Oxeniatform:



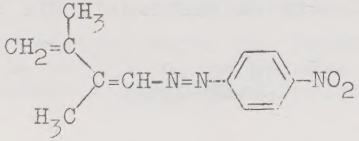
Carbeniatform Oxeniatform

In alkalischer Lösung wird durch die Entstehung des sehr starken Carbeniat- bzw. Oxeniatauxochroms die Kupplungsfähigkeit mehr gesteigert als sie durch die azidifizierende Wirkung der Säureanilidgruppe abgeschwächt wird. Die gleiche Betrachtungsweise lässt sich auch auf die anderen 1,3-Dicarbonylverbindungen übertragen.

Eine andere, zwar nur kleine, aber sehr interessante Gruppe von Aethylenazokörpern entdeckte K.H. Meyer (4) im Jahre 1919. Er stellte fest, dass Butadien mit diazotiertem 2,4-Dinitranilin in Eisessiglösung zu kuppeln vermag:



Der so erhaltene Aethylenazokörper bildet leuchtend gelbe Nädelchen. Isopren-α-methyl-butadien und -β,γ-dimethyl-butadien kuppeln bereits mit dem weniger aktiven Diazoniumsalz aus p-Nitranilin. Besonders gut kuppelt das β,γ-Dimethyl-butadien. K.H. Meyer hat den Aethylenazokörper aus diazotiertem p-Nitranilin und Dimethylbutadien



Gelbe Nadeln

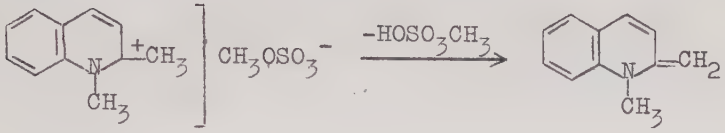
eingehend untersucht und seine Konstitution völlig sichergestellt. Da Aethylen selbst, im Gegensatz zum Butadien, nicht kuppelt, muss die Kupplungsfähigkeit des Butadiens durch die zusätzliche Vinylgruppe hervorgerufen werden. Die Vinylgruppe besitzt wie die Phenylgruppe amphoteren Charakter, d.h. sie kann je nach dem Reaktionspartner elektronenliefernd, d.h. auxochromartig oder elektronensaugend, d.h. chromophorartig wirken. Die Methylgruppe in Isopren-α,β,γ-methylderivaten verstärken als schwache Auxochrome die Kupplungsfähigkeit.

Zwei Jahre später zeigte K.H. Meyer, dass auch Mesitylen zu kuppeln vermag, wenn man das sehr aktive Diazoniumsalz aus Pikramid verwendet (5). Durch diese beiden Arbeiten K.H. Meyers war überzeugend bewiesen, dass die Bildung von Diazoamino- bzw. von Diazooxykörpern keine notwendige Voraussetzung für den Eintritt der Azokupplung darstellt.

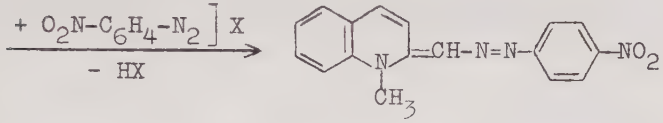
In den Jahren 1923 und 1924 zeigten W. König (6) und E. Rosenhauer (7) unabhängig voneinander, dass Aethylenazofarbstoffe auch ausgehend von sogenannten heterocyclischen Methylenbasen zugänglich sind.

W. König versetzte unter gutem Rühren eine Lösung von N-Methylchinaldinium-methylsulfat mit überschüssiger Sodalösung und gab

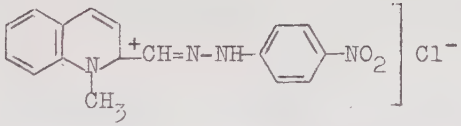
eine mit Natriumacetat abgestumpfte Lösung von p-Nitrophenyldiazoniumsulfat hinzu. Das Gemisch färbte sich rasch intensiv violettblau. Im alkalischen Medium hatte sich aus dem Chinaldiniumsalz die entsprechende Methylenbase, das 1-Methyl-2-methylendihydrochinolin, gebildet, und dieses kuppelte rasch mit dem Diazoniumsalz zu dem violettblauen Azofarbstoff:



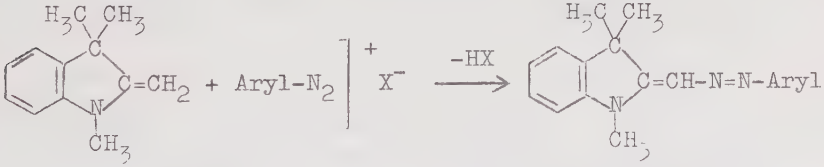
Carbeniumextremformel



Mit Salzsäure bildet der Aethylenazofarbstoff ein orangefarbenes Additionsprodukt:

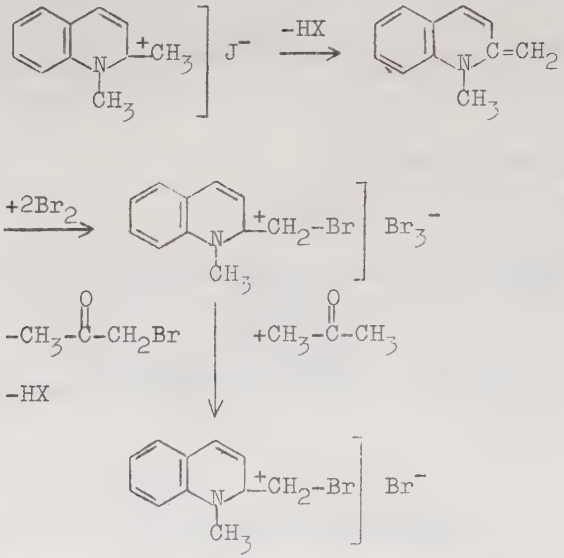


Auch aus der "Fischerschen Methylenbase", dem 1,3,3-Trimethyl-2-indolenin, erhielt König analoge Aethylenazokörper:

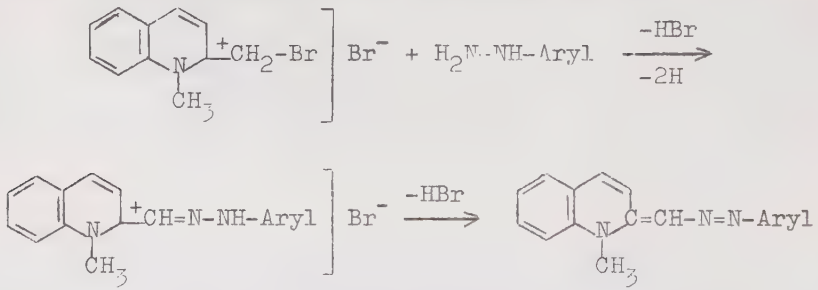


Der Azofarbstoff aus diazotiertem Anilin war grünstichig gelb, derjenige aus p-Nitranilin rot. Die Lösungsfarbe des letzteren variierte ziemlich stark mit der Natur des Lösungsmittels (in Aether orange, in Nitrobenzol blaustichig rot). Von 1921 ab hatte W. König schon derartige Aethylenazofarbstoffe in den Händen gehabt. Da ihm die völlige Reinigung zunächst nicht gelang, kam er aufgrund nicht ganz korrekter Analysenzahlen zunächst zu der Meinung, dass bei der Kupplung Entalkylierung am Stickstoff eingetreten sei. Er konnte nach Ausarbeitung der verbesserten Darstellungsmethode diesen Irrtum leicht richtigstellen.

E. Rosenhauer synthetisierte ebenfalls Aethylenazofarbstoffe der Chinaldinreihe. Er versetzte eine Lösung von Chinaldinjodmethylat mit Kalilauge und nahm die luftempfindliche Methylenbase in Aether auf. Bei der Zugabe von Brom schied sich ein gelbes salzartiges Tetrabromid aus (Bromtribromid), welches beim Behandeln mit Aceton in das schwach gelbe salzartige Dibromid überging:



Beim Erwärmen dieses Dibromids mit Phenylhydrazin, p-Brom- und p-Nitro-phenylhydrazin erhielt er die Hydrobromide der Aethylenazokörper und daraus mit Alkali den freien Azofarbstoff:



Bei dieser sehr bemerkenswerten Reaktion findet also nicht nur Kondensation unter Abspaltung von Bromwasserstoff sondern auch Dehydrierung statt.

Die gleichen Aethylenazofarbstoffe erhielt Rosenhauer auch durch Einwirkung von Diazoniumsalzen auf die ätherische Lösung der freien Methylenbase.

Der Einfachheit und Anschaulichkeit halber haben wir hier die damals noch nicht gebräuchlichen Carbeniumextremformeln benutzt.

In den von König und von Rosenhauer dargestellten Aethylenazofarbstoffen der Typen

entsprechen den Resten R und R' der allgemeinen Konstitutionsformel die Gruppen

$-NCH_3-$ und $-CH=CH-$ bzw. $-NCH_3-$ und $-C(CH_3)_2-$

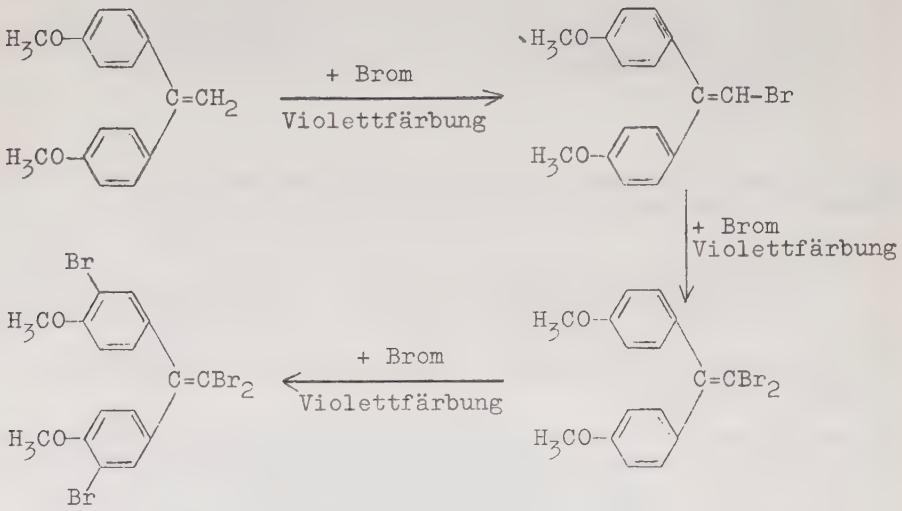
Sie sind jeweils durch eine o-Phenylengruppe zu einem Ring zusammengeschlossen.

In den Jahren 1925 und 1926 gelang R. Wizinger erstmals der experimentelle Nachweis, dass die klassischen Substitutionsreaktionen über salzartige Zwischenprodukte hinweg verlaufen. Zunächst wurde der Mechanismus der Bromierung untersucht und anschliessend mit einer grösseren Zahl von Mitarbeitern auch der Mechanismus der Nitrierung, der Azokupplung und noch anderer Substitutionsreaktionen. Als Modellsubstanzen dienten auxochromhaltige α,α-Diaryläthylene (8). Auf dieser Erkenntnis, dass die aromatischen Substitutionsreaktionen über ionoide Zwischenstufen verlaufen, fussen letzendlich die zahlreichen modernen Arbeiten über die elektrophile und die nucleophile Substitution. Es sei hier kurz dargelegt, auf welchen Wegen R. Wizinger zu seiner Erkenntnis kam.

Schon 1889 hatte L. Gattermann eine höchst merkwürdige Farbreaktion des α,α-Dianisyläthylens mit Brom beobachtet. Bläst man über Kristalle von Dianisyläthylen Bromdampf, so werden sie wundervoll rotviolett. Nach wenigen Augenblicken verschwindet die Farbe wieder. Man kann diese Reaktion an der gleichen Probe mehrere Male wiederholen, schliesslich aber bleibt sie aus. 1922 forderte P. Pfeiffer Wizinger auf, die Natur der unbeständigen violetten Verbindung aufzuklären. Pfeiffer fragte sich, ob es sich nicht um eine Molekülverbindung von molekularem Brom mit Dianisyläthylen handeln könne, die nach kurzer Zeit unter Entfärbung in ein normales Aethylendibromid überginge.

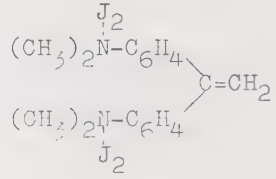
Es ergab sich aber der überraschende Befund, dass das Dianisyläthylen gar kein normales Dibromid bildet. Mit einem Molekül Brom entsteht α,α-Dianisyl-β-bromäthylen unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Es bildet sich also ein Substitutionsprodukt. Die Aethylengruppe des Dianisyläthylens verhält sich also wie eine Benzoldoppelbindung. Das feste Dianisyl-β-bromäthylen zeigt

mit Bromdampf wiederum die geheimnisvolle Violettfärbung und nach deren Verschwinden liegt farbloses α,α-Dianisyl-β,β-dibromäthylen vor. Auch dieses zeigt wieder die Farbreaktion mit Bromdampf. Nun aber findet Substitution im Benzolkern statt. Dieses Substitutionsprodukt wird beim Behandeln mit Bromdampf nicht mehr violett.



Mit Brom keine Violettfärbung

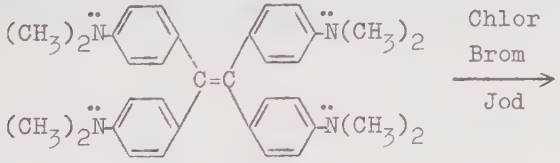
Die Feststellung, dass die Doppelbindung des Dianisyläthylens sich wie eine Benzoldoppelbindung verhält, war zunächst nicht verständlich, und rätselhaft blieb auch die Konstitution der unbeständigen violetten Vorverbindung. In der Hoffnung, beständigere Vorverbindungen zu erhalten, wurde das α,α-Bis-dimethylaminophenyl herangezogen. Dieses gab tatsächlich mit Brom ein isolierbares, einige Zeit beständiges tiefblaues Additionsprodukt, und mit Jod entstand ein tiefgrünes, jahrelang haltbares Additionsprodukt. Ueberraschend war das Ergebnis der Analyse. Beide Produkte enthielten vier Atome Halogen. Es stellte sich die Frage, ob nicht ein Molekül Brom oder Jod durch Nebenvalenz an die beiden Dimethylaminogruppen gebunden sein könnte im Sinne des Formelbildes:

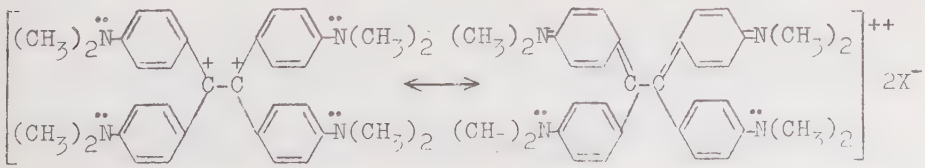


Beim damaligen Stand der Erkenntnis über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe erschien eine solche Auffassung wenigstens diskutabel.

Die Aufklärung gelang aufgrund einer Untersuchung von J. Fontaine und R. Wizinger (9) über die Additionsfähigkeit der Tetraaryläthylene. Das Tetraphenyläthylen kann weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur Brom oder Jod addieren. Mit Jod findet überhaupt keine Reaktion statt und mit Brom werden bei höherer Temperatur die Benzolringe bromiert, die Doppelbindung aber bleibt erhalten. Unter bestimmten Bedingungen lässt sich das Tetraphenyläthylendichlorid fassen (10). Allein schon bei mässiger Wärme wird das Chlor abgespalten und die Doppelbindung bildet sich zurück.

Fontaine und Wizinger untersuchten nun das Verhalten des Tetrakis-dimethylaminophenyl-äthylens gegen Halogen. Es ergab sich, dass dieses Tetraphenyläthylenderivat nicht nur Chlor sondern auch Brom und Jod mit grösster Leichtigkeit addiert. Diese Additionsprodukte verhalten sich völlig anders als normale Aethylendihalogenide. Aethylendihalogenide sind farblos und lösen sich leicht in Aether, Benzol und anderen Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante. Die Additionsprodukte des Tetrakis-dimethylamino-phenyläthylens aber sind intensiv violett und in Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante unlöslich. Das Chlorid und Bromid lösen sich aber in Wasser. Gibt man zu diesen Lösungen Natriumperchlorat so fällt augenblicklich ein schwer lösliches, ebenfalls tief violettes Diperchlorat aus. Auch mit anderen Salzen und komplexen Säuren, wie z.B. HBF_4 finden doppelte Umsetzungen statt. Diese Tatsachen zwingen zum Schluss, dass diese Halogenadditionsprodukte Salzcharakter haben müssen und nach eingehender Untersuchung hat sich dieser Schluss bestätigt. Die wässrigen Lösungen zeigen Leitfähigkeit. Die Halogenaddition erfolgt also in ganz anderer Weise als beim einfachen Aethylen, nämlich nicht durch direkte koordinative Bindung an die Aethylenkohlenstoffatome sondern in indirekter ionoider Bindung. Das Tetraphenyläthylenderivat gibt zwei Elektronen an das Halogenmolekül ab, wobei zwei Halogenionen und doppelt geladenes Kation entsteht. Damit war erstmals festgestellt, dass in der organischen Chemie ionoide Additionsreaktionen möglich sind. Das doppelt positiv geladene Kation ist dadurch stabilisiert, dass sich Mesomerie zwischen Dicarbeniumzustand und Chinonimoniumzuständen einstellt.

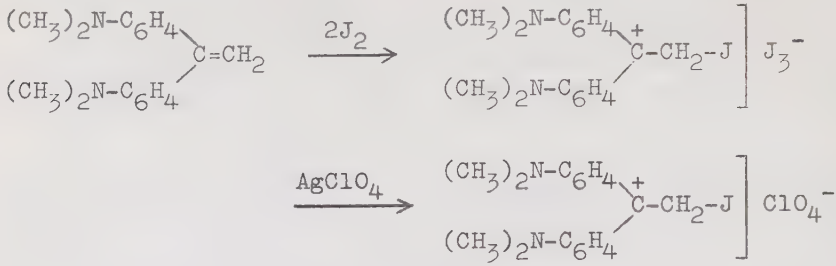




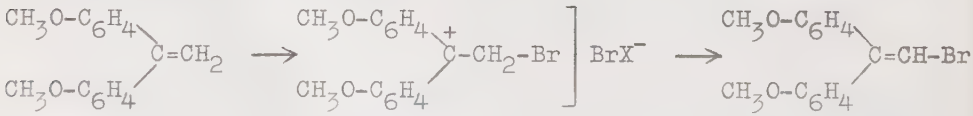
Gleichzeitig und unabhängig von den genannten Autoren sind auch W. Madelung und M. Oberwegner auf das gleiche Farbsalz gestossen (11). Fontaine und Wizinger haben die Untersuchung noch auf eine Reihe weiterer Tetraphenyläthylene mit anderen Auxochromen ausgedehnt. Sie fanden, dass die Fähigkeit der ionoiden Addition sowie die Farbtiefe der Salze mit der Basizität der Auxochrome übereinstimmen in der Reihenfolge CH_3O-, HO-, H_2N-, $(CH_3)_2N$-. Tetrakisphenylaminoäthylen addiert Chlor unter Bildung eines salzartigen Dichlorids. Mit Brom und Jod aber bildet sich ein Hexabromid bzw. ein Hexajodid.

Durch doppelte Umsetzung lässt sich zeigen, dass im Hexabromid zwei Br_3^-- bzw. zwei J_3^--Ionen vorliegen, ähnlich wie im bekannten KJ_3 und anderen anorganischen Polyhalogeniden.

Damit war die Erklärung gefunden für die Tatsache, dass das Tetramethyldiaminodiphenyläthylen vier Atome Brom oder Jod addiert. Die CH_2-Gruppe addiert wie im einfachen Aethylen ein Atom Brom oder Jod, während das α-C-Atom mit den beiden auxochromhaltigen Benzolkernen ionoid addiert, und zwar unter Bildung des Br_3^-- bzw. J_3^--Ions. Dass Anionen Br_3^- bzw. J_3^- vorhanden sind, hat sich durch doppelten Umsatz mit Silberperchlorat nachweisen lassen, wobei an die Stelle dieser Polyhalogenidanionen das Perchloratanion tritt, während das nicht ionoid gebundene Halogen nicht ausgetauscht wird:



Auch die schöne, rasch verschwindende, rotviolette Farbreaktion des Dianisyläthylens mit Brom war nun verständlich geworden. Es bildet sich zunächst das violettrote Dianisylbrommethylen-carbenium-bromid (oder auch Polybromid), und dieses wandelt sich dann selbsttätig unter Bromwasserstoffabspaltung in das farblose Substitutionsprodukt um:



rotviolett farblos

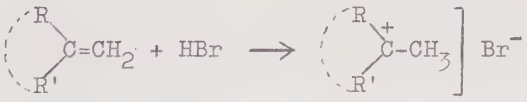
Unbeantwortet blieb zunächst die Frage, warum die Farbreaktion des Dianisyläthylens mit Brom nur kurze Zeit beständig ist und

warum sich bei Dianisyläthylen ein Substitutionsprodukt bildet, während bei Tetramethyldiaminodiphenyläthylen das salzartige Additionsprodukt beständig ist.

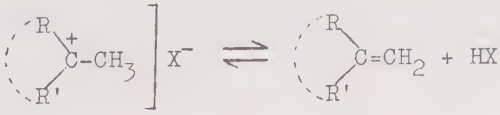
Es dauerte einige Jahre (bis 1930) bis R. Wizinger die Lösung fand. Sie erwies sich als überraschend einfach. Aethylen addiert Bromwasserstoff bekanntlich unter Bildung von Aethylbromid. Die eine CH_2-Gruppe lagert das Proton an, die andere das Bromanion, und zwar direkt in nicht-ionoider Bindung. Analog vollzieht sich die Addition anderer starker Säuren, z.B. von Schwefelsäure. Stets bilden sich nicht-ionisierte Additionsprodukte von Estercharakter. Befinden sich jedoch an den Kohlenstoffatomen basizitätsverstärkende Reste (R, R'), so erfolgt die Addition unter Bildung salzartiger Produkte, die bei geeigneter Konstitution der Reste R und R' farbig sein können. Die CH_2-Gruppe addiert das Proton der Säure nicht-ionoid. Das die Reste R und R' tragende C-Atom aber addiert das Säureanion ionoid. Das Proton zieht bei der Addition die Doppelbindungselektronen an sich. So entsteht ein Methylcarbeniumsalz, und dieses ist um so beständiger, je mehr sein Elektronenmangel durch die basizitätsverstärkenden, d.h. elektronenliefernden, Reste R und R' behoben wird.

Infolge der Herabsetzung seines Elektronenmangels vermag das Carbenium-C-Atom ein Anion einer starken Säure nicht mehr an sich zu binden. Im Anlagerungsprodukt eines Protons an das Aethylen selbst ist aber das sich bildende Carbenium-C-Atom derartig elektronenhungrig, dass es auch das Halogenanion, das Bisulfatanion und das Nitratanion fest an sich bindet:

$$CH_2{=}CH_2 + HBr \longrightarrow \overset{\overset{Br}{|}}{CH_2}\text{-}CH_3$$

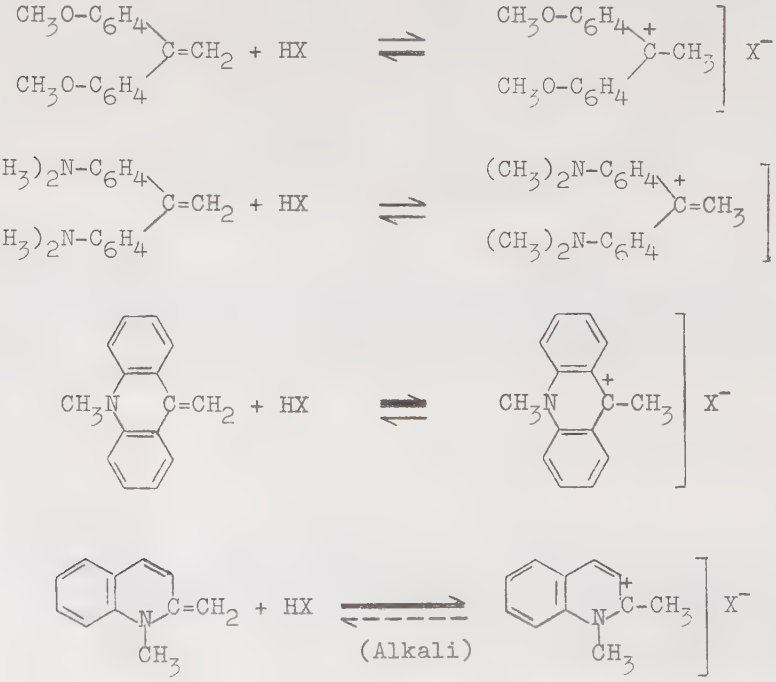


Bei einem Methylcarbeniumsalz haben wir es stets mit einem Gleichgewicht zwischen Aethylen und Säure einerseits und dem Methylencarbeniumsalz anderseits zu tun.



Das Carbenium-C-Atom hat stark elektronensaugende Wirkung. Je grösser der Elektronenmangel an diesem Kohlenstoffatom ist, um so mehr zieht es Elektronen aus der CH_3-Gruppe an sich unter Abspaltung eines Protons. Haben R und R' nur schwach basizitätsverstärkende Wirkung, so liegt das Gleichgewicht mehr auf der Seite des freien Aethylens. Solche Aethylene vermögen nur mit

starken Säuren Methylcarbeniumsalz zu bilden. So gibt das Dianisyläthylen wohl mit konz. Schwefelsäure oder mit Ueberchlorsäure orangefarbene Salze, diese sind aber so unbeständig, dass ihre Isolierung bis heute noch nicht gelungen ist. Durch Wasser werden sie sofort aufgespalten. Die Methylgruppe gibt hier schon an das Wassermolekül das Proton ab. Mit Essigsäure gibt das Dianisyläthylen noch kein Farbsalz. Das Acetation hat also eine grössere Protonenaffinität als die CH_2-Gruppe des Dianisyläthylens. Bei Tetramethyl-diaminodiphenyl-äthylen ist das Gleichgewicht schon deutlich stärker zugunsten des Methylcarbeniumsalzes verschoben. Es löst sich schon in Eisessig tief blau unter Bildung eines Methylcarbeniumsalzes. Die CH_2-Gruppe dieses Aethylens vermag also dem Essigsäuremolekül das Proton zu entreissen. Im 10-Methyl-9-methylen-dihydroacridin ist die Basizität der CH_2-Gruppe schon so stark, dass die Säureadditionsprodukte, die 9,10-Dimethylacridiniumsalze, sich ohne nennenswerte Säureabspaltung in Wasser lösen. Das freie Aethylen ist in einer solchen Lösung nur in ganz geringen Spuren vorhanden. Im 1-Methyl-2-methylen-dihydrochinolin schliesslich haben wir ein Aethylen von so starker Basizität vor uns, dass seine Säureadditionsprodukte, die 1-Methylchinaldiniumsalze, in Wasser völlig beständig sind. Um das Aethylen zu isolieren, muss man starkes Alkali zugeben. Die meist gebräuchlichen Imoniumformeln für die Acridinium- und Chinaldiniumsalze symbolisieren zwar sehr gut, dass diese Salze durch Anteiligwerden des unbesetzten Elektronenpaares der ringschliessenden NCH_3-Gruppe mit dem Carbenium-C-Atom hydrolysenbeständig geworden sind, verleiten aber dazu, den soeben geschilderten Zusammenhang zu übersehen:



Die Reihe würde sich leicht durch weitere Beispiele erweitern lassen.

Die Erkenntnis, dass Aethylene mit basizitätsverstärkenden Gruppen an einem C-Atom bis zu einem gewissen Gleichgewicht Säure unter Bildung von Methylcarbeniumsalzen zu addieren vermögen oder umgekehrt, dass Methylcarbeniumsalze bis zu einem bestimmten Gleichgewicht in das Aethylen und Säure zerfallen, lässt eine weitreichende Verallgemeinerung zu. So wie HX unter Bildung von Methylcarbeniumsalz addiert werden kann, können sich auch Verbindungen des Typus AX bis zu einem bestimmten Gleichgewicht an die basischen Aethylene addieren unter Bildung von substituierten Methylcarbeniumsalzen:

Hierbei bedeutet X einen elektronegativen Rest, der als Säureanion auftreten kann. A bedeutet einen elektropositiven Rest, der befähigt ist, sich an ein Aethylenkohlenstoffatom anzulagern. X kann zum Beispiel sein:

$-ClO_4$, $-OSO_3H$, $-ONO_2$, -Cl, -Br, -J, $-OCOCH_3$, -CN, -OH

A kann sein:

H-, Cl-, Br-, J-, O_2N-, ON-, $C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$, $C_6H_5-N=N-$, H_3C-

Beispiele für AX wären:

HCl, HBR, HJ und andere Säuren, Cl-Cl, Br-Br, J-J, ON-Cl

ON_2-ONO_2, $C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$, $C_6H_5-N_2\Big]^+ Cl^-$, CH_3-J

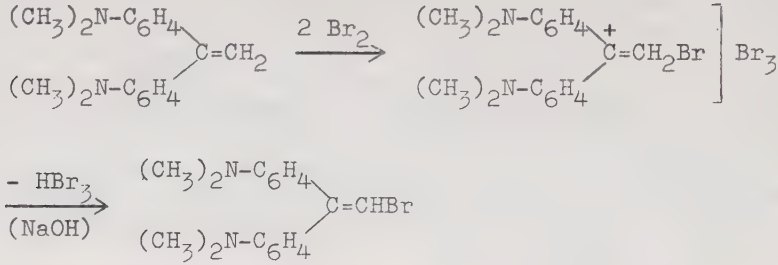
und im Extremfall sogar H-OH

Wie nun ein Methylcarbeniumsalz dem eben besprochenen Gleichgewicht entsprechend in freie Säure und freies Aethylen zerfallen kann, so zerfallen auch die substituierten Methylcarbeniumsalze mit der Gruppe CH_2-A in Säure und Aethylen, aber nun nicht mehr in das entsprechende Aethylen, sondern in ein substituiertes Aethylen:

Bei stark basischen Aethylenen sind die substituierten Methylcarbeniumsalze stabil, wie wir es vorhin beim Brom- und Jodadditionsprodukt des Tetramethyl-diaminodiphenyl-äthylens gesehen haben. Bei schwächer basischen Aethylenen zerfallen die substituierten Methylcarbeniumsalze von selbst in Säure und substituiertes Aethylen, wie dies beim Dianisyläthylen der Fall ist.

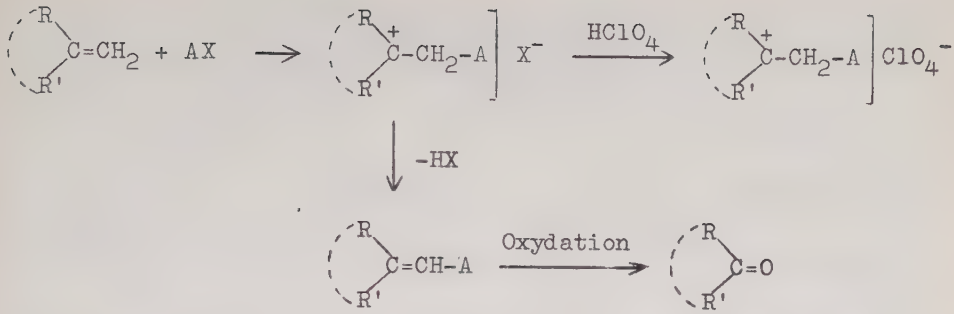
An einem C-Atom mit schwach oder mässig stark basizitätssteigernden Gruppen versehene Aethylene verhalten sich also hinsichtlich der Substitutionsreaktionen wie benzol- und auxochromhaltige Derivate.

Beim Tetramethyl-diaminodiphenyl-äthylen ist das mit Brom oder Jod entstehende substituierte Methylcarbeniumsalz schon so beständig, dass es nicht mehr von selbst in das substituierte Aethylen übergeht; um zu diesem zu gelangen, muss man mit Alkali HBr_3 bzw. HJ_3 abspalten:

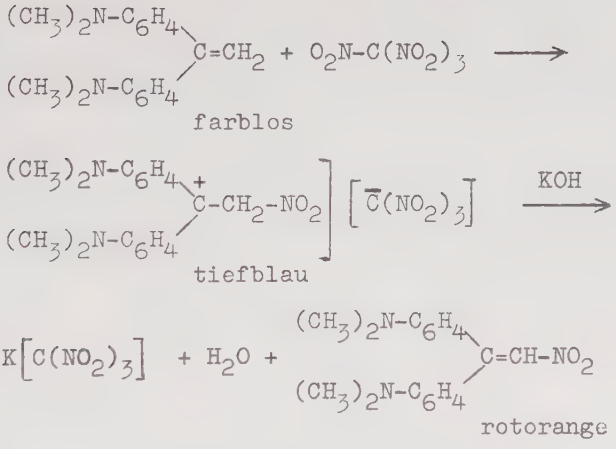


R. Wizinger und Mitarbeiter haben die Einwirkung von Brom und Jod auf eine Reihe weiterer basischer Aethylene untersucht und auch bei diesen den gleichen Reaktionsmechanismus nachgewiesen. Auf Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden. Es sei lediglich auf den zusammenfassenden Bericht in Chimia 7, Seite 273-84 (1953) hingewiesen. In diesem Bericht sind weitere Literaturstellen angeführt.

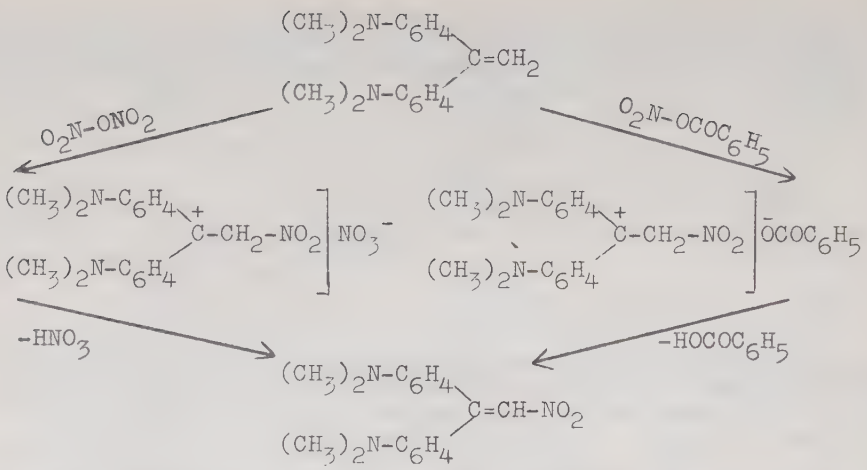
Ganz analog wie der Mechanismus der Halogensubstitution hat sich auch der Mechanismus anderer, heute als nukleophile Substitutionsreaktionen bekannt, in seinen Grundzügen aufklären lassen. Man geht im wesentlichen immer in der gleichen Weise vor. Man wählt ein hinreichend basisches Aethylen aus und addiert AX, wobei sich das substituierte Methylcarbeniumsalz bildet. Aus diesem wird durch Säureabspaltung durch Alkali das substituierte Aethylen gewonnen. Die Analyse zeigt, ob der Substituent A vorhanden ist. Durch oxydative Aufspaltung zur entsprechenden Carbonylverbindung lässt sich zeigen, dass sich der Substituent am β-C-Atom befindet. Durch doppelten Umsatz mit Ueberchlorsäure oder Natriumperchlorat oder auch Silberperchlorat kann festgestellt werden, dass der Rest X im salzartigen Additionsprodukt von AX als Anion vorhanden war:



Nach diesem Schema wurde vorgegangen bei den Untersuchungen über den Mechanismus der Nitrierung, Sulfonierung, der Ketonsynthese, der Nitrosierung und der Azokupplung. Für die Aufklärung der Nitrierung wurde als Nitrierungsmittel das Tetranitromethan benutzt, weil dieses leicht zu handhaben ist und sich bequem dosieren lässt. Der Rest $-NO_2^+$ addiert sich an die CH_2-Gruppe des basischen Aethylens, während das Trinitromethananion die Funktion von X^- übernimmt. Bei Zugabe von Kalilauge wird Trinitromethan als Kaliumsalz abgespalten und das Nitroäthylen in Freiheit gesetzt.

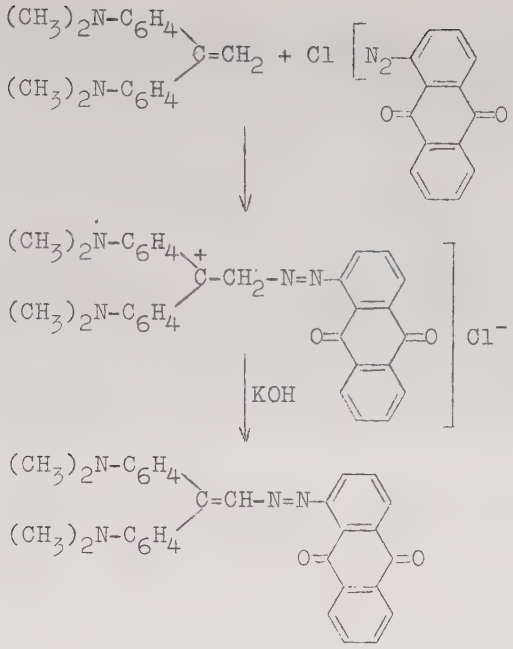


Nach unveröffentlichten Versuchen von R. Wizinger und J. Fontaine (Privatmitteilung) verläuft auch die Nitrierung mit Salpetersäureanhydrid und Benzoylnitrat nach dem gleichen Schema:

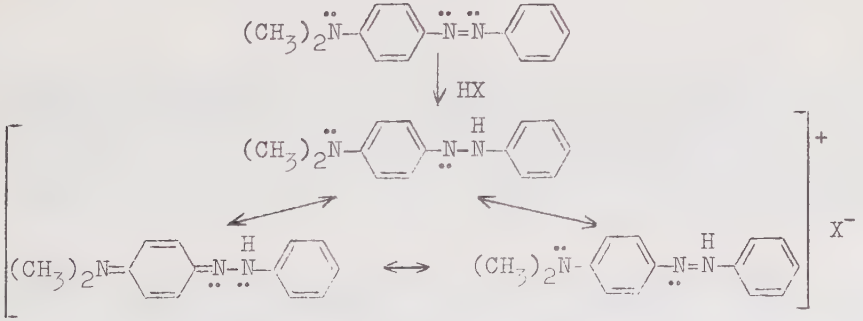


Eine ganze Reihe basischer Aethylene haben sich mit Tetranitromethan nitrieren lassen. Hat man es nur auf die Darstellung der Nitroäthylene selbst abgesehen, so führt man die Nitrierung am bequemsten in der Weise durch, dass man zu einer Lösung des Aethylens in Pyridin eine solche von Tetranitromethan in Pyridin zugibt. So wird aus dem zuerst entstehenden salzartigen Additionsprodukt sofort Trinitromethan abgespalten und bei Wasserzusatz fällt das Nitroprodukt aus. Bei schwach basischen Aethylenen haben sich wie bei der Bromierung die salzartigen Zwischenprodukte nicht isolieren lassen, wohl aber die Nitrokörper

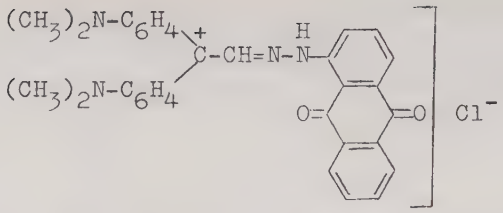
Eingehend besprochen sei die Untersuchung über den Mechanismus der Azokupplung. R. Wizinger und B. Cyriax (12) liessen zunächst äquimolekulare Mengen des im festen Zustand leicht erhältlichen, energisch kuppelnden 1-Anthrachinondiazoniumchlorids und Tetramethyl-diamino-diphenyl-äthen in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken. Beim Zusammengeben der alkoholischen Lösungen der beiden Komponenten entstand augenblicklich eine ausserordentlich intensive blaue Färbung, hervorgerufen durch das salzartige Additionsprodukt des Diazoniumsalzes an das Aethylen. Mit Aether liess sich das blaue Farbsalz ausfällen. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig. Die Analyse zeigte, dass ein Additionsprodukt von 1 Mol Diazoniumsalz an 1 Mol Aethylen vorliegt. Mit alkoholischem Kali wird aus dem blauen Farbsalz augenblicklich HCl abgespalten unter Farbumschlag von Blau nach Braunorange. Aus der alkoholischen Lösung lässt sich der Aethylenazofarbstoff mit Wasser ausfällen. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol bildet er braunrote Kriställchen vom Schmelzpunkt 188-189°. In Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante, z.B. Benzol, löst er sich orangerot, in solchen mit höherer Dielektrizitätskonstante rot. Mit verdünnten starken Säuren, aber auch schon mit Essigsäure, bilden sich tief blaue Farbsalze.



Nun vermögen bekanntlich auch einfache, auxochromhaltige Azofarbstoffe Säure zu addieren, wobei eine erhebliche Farbvertiefung eintritt. Es sei nur erinnert an einige klassische Indikatoren der Azoreihe, wie Methylorange, Methylrot und Kongorot. Die Protonierung erfolgt an der Azogruppe an dem zum auxochromhaltigen Benzolring β-ständigen Stickstoffatom. In dem so entstehenden Farbsalz stellt sich Mesomerie ein zwischen dem Arylaminoazeniumzustand, dem Chinonimoniumzustand und dem Azoniumzustand, z.B.

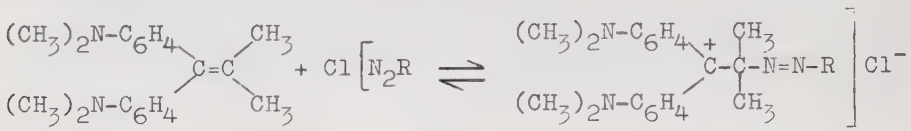


Es ist daher damit zu rechnen, ja es ist sogar wahrscheinlich, dass auch bei dem soeben beschriebenen Aethylenazofarbstoff die Protonierung an die Azogruppe erfolgt zu:



Damit stellt sich aber die Frage, ob das Additionsprodukt von Anthrachinon-diazoniumchlorid an das basische Aethylen wirklich ein substituiertes Methylcarbeniumsalz im Sinne der oben angegebenen Formel darstellt, oder ob nicht ein tautomeres Umlagerungsprodukt im Sinne der zuletzt angegebenen vorliegt. Man könnte sogar die Frage aufwerfen, ob nicht bei der Azokupplung zuerst direkte Substitution eines Protons der CH_2-Gruppe durch das Diazoniumion erfolgt und erst anschliessend Säureaddition eintritt.

Um nun einwandfrei zu beweisen, dass zunächst tatsächlich Anlagerung an die Doppelbindung erfolgt, wurde nunmehr ein Aethylen benutzt, bei dem eine Tautomere Umlagerung und ebenso Verdrängung eines Substituenten durch die Azogruppe ausgeschlossen ist, nämlich das α,α-Tetramethyl-diaminophenyl-β,β-dimethyläthylen. Dieses Aethylen gibt mit Anthrachinoyl-diazoniumchlorid ebenfalls ein tief blaues Additionsprodukt. In mässig konzentrierter Essigsäure ist dieses Produkt einige Zeit haltbar, auf Zusatz von Natriumperchlorat fällt aus dieser Lösung das ziemlich schwer lösliche intensiv grünstichig blaue Perchlorat aus, vermischt mit dem fast farblosen Perchlorat des Diazoniumsalzes. Die Addition erfolgt also nicht quantitativ, sondern nur zu einem bestimmten Gleichgewicht:



R = -Anthrachinoylrest

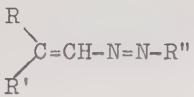
Die tiefe grünstichig blaue Farbe spricht eindeutig für die angegebene Strukturformel. Die Frage, ob die Anlagerungsprodukte von Diazoniumsalzen an basischen Diaryläthylene in der Azomethylencarbeniumform bestehen bleiben oder sich in die tautomeren Arylamino-azomethin-carbeniumsalze umlagern, ist von untergeordneter Bedeutung. Das Wesentliche ist, dass sich primär tatsächlich Azomethylencarbeniumsalze bilden.

Im vorliegenden Fall, wo sich am β-C-Atom kein Wasserstoff befindet, kann naturgemäss auch nicht durch Abspaltung von HX ein Aethylenazofarbstoff erhalten werden. Die Verbindung macht eine ganz andersartige Veränderung durch. Langsam in Eisessig, fast augenblicklich in Alkohol geht sie in einen gut kristallisierenden roten Farbstoff über vom Schmelzpunkt 185-186°. Da dieser mit Eisessig kein blaues Salz gibt, gehört er bestimmt nicht der Aethylenazoreihe an. Er wurde einstweilen noch nicht näher untersucht. So kann man über seine Konstitution nur Vermutungen an-

stellen. Es wäre denkbar, dass Umkupplung in die o-Stellung zu einer Dimethylaminogruppe eintritt oder aber Kupplung in p-Stellung zu einer Dimethylaminogruppe unter Abspaltung der Seitenkette.

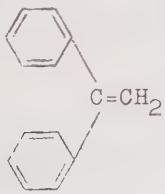
Wie bei der Einwirkung von Brom auf schwach basische Diarylăthylene nicht die salzartigen Additionsprodukte gefasst werden, sondern sofort die Substitutionsprodukte entstehen, so werden auch beim Kuppeln mit den schwächer basischen Aethylenen, nämlich Diphenylăthylen, Anisylphenylăthylen, Dianisylăthylen und Diveratryläthylen, die freien Azofarbstoffe gebildet. Beim stärker basischen Dimethylaminophenyl- und Tetramethyl-diaminodiphenyläthylen bleibt in Eisessig die Reaktion bei den salzartigen Additionsprodukten stehen. Zur Isolierung der freien Azokörper muss aus diesen Additionsprodukten Säure abgespalten werden.

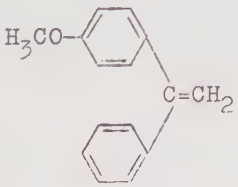
Im allgemeinen werden bei den angewandten Reaktionsbedingungen Monoazokörper der Konstitution

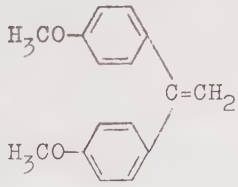


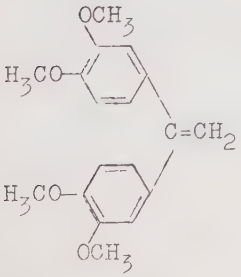
erhalten.

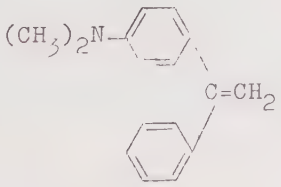
B. Cyriax (13) untersuchte anschliessend das Kupplungsvermögen verschieden stark basischer Diarylăthylene. Da das Zustandekommen der Kupplung einerseits von der Additionsfähigkeit des Aethylens und andererseits auch von der Aktivität des Diazoniumsalzes abhängt, war es zur genaueren Kennzeichnung notwendig, mit jedem einzelnen Aethylen verschiedene Diazoniumsalze mit abgestufter Reaktionsfähigkeit reagieren zu lassen. Angewandt wurden die Diazoniumsalze von Anilin, p-Nitranilin und Dinitranilin. Diese drei Diazoniumsalze wurden zunächst mit den folgenden Diarylăthylenen zur Reaktion gebracht:

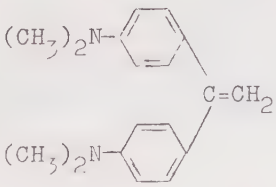






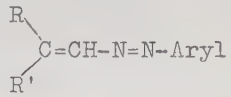






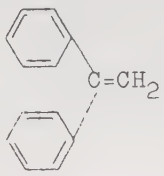
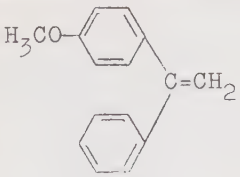
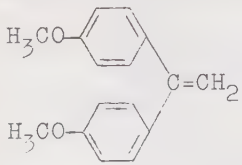
Die Komponenten wurden in äquimolekularen Mengen in Eisessiglösung zusammengegeben. Als Phenyldiazoniumsalz wurde das isolierte Phenyldiazoniumchlorid verwandt, als Nitrophenyldiazoniumsalz das Acetat, erhalten durch Auflösen von Nitrophenylantidiazotat in Eisessig, und als Dinitrophenyldiazoniumsalz das in Substanz hergestellte Sulfat.

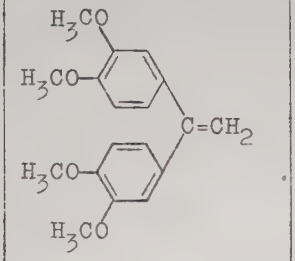
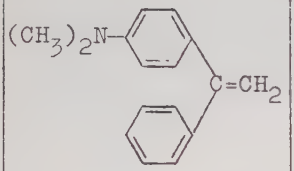
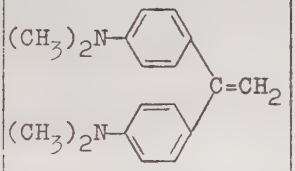
Die folgende Tabelle gibt einen Ueberblick über die Kupplungsfähigkeit der Aethylene. Diese sind nach ihrer steigenden Basizität angeordnet. Im allgemeinen wurden unter den angewandten Bedingungen Monoazokörper der Konstitution



erhalten. Im Falle des Diveratryläthylens wurden β,β-Dis-azofarbstoffe gefasst. Bei der Einwirkung von p-Nitrophenyldiazoniumacetat fand Stickstoffabspaltung statt. Wir werden auf diese beiden Ausnahmen nochmals zurückkommen.

Tabelle I

Aethylen	Anilin	p-Nitranilin	2,4-Dinitranilin
	?	?	+
	?	?	++
	?	++	+

	+	++	++
	++	++	++
	++	++	++

++ = Kupplungsprodukt analysiert (freier Azokörper oder Perchlorat)

\+ = Kupplungsprodukt in geringer Menge kristallin erhalten, nicht analysiert

? = Kein eindeutiges Produkt erfasst; die Farbreaktionen deuten auf eine teilweise Kupplung hin

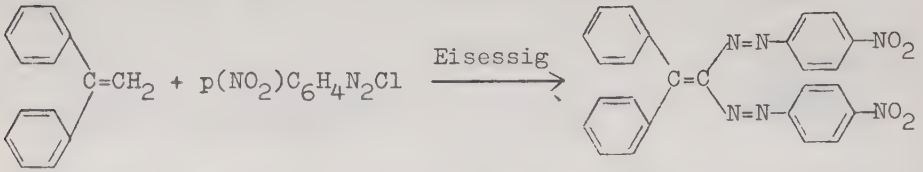
Aus der Zusammenstellung geht folgendes deutlich hervor:

a) Die Kupplungsfähigkeit der Aethylene nimmt mit steigender Basizität zu.

b) Das Zustandekommen der Kupplung hängt nicht nur von der Additionsfähigkeit der passiven Komponente sondern auch von derjenigen der aktiven Komponente ab.

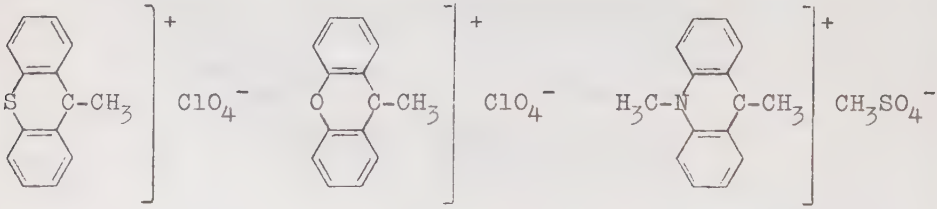
Eine weitere Ueberraschung brachte die Untersuchung des Produktes aus Diphenyläthylen und Nitrophenylantidiazotat in Eisessig. Die Analyse zeigte, dass zwei Stickstoffatome abgespalten worden waren.

Mit dieser Substanz haben sich später (1953, 1958) Rasumowski und Rytschinka (14) näher befasst. Die genannten Autoren kuppelten Diphenyläthylen mit p-Nitrophenyldiazoniumchlorid in Eisessig und erhielten einen Disazokörper:

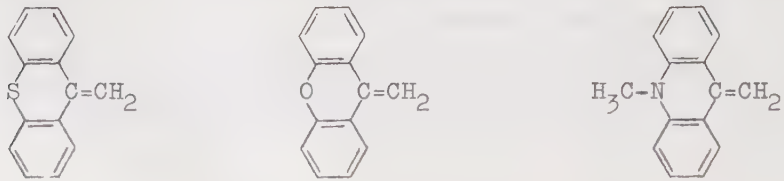


Wurde die Kupplung hingegen in Pyridin durchgeführt, so erhielten sie zwei Substanzen, nämlich: α,α-Diphenyl-β-p-nitrophenyläthylen und dessen Wasseranlagerungsprodukt, das p-Nitrobenzyldiphenylcarbinol. Letzteres liess sich durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls in α,α-Diphenyl-β-p-nitrophenyläthylen umwandeln; seine Konstitution wurde durch oxydativen Abbau mit Chromsäure zu Benzophenon und p-Nitrobenzoesäure bewiesen. Ob die erste oder zweite Reaktion eintritt, hängt offensichtlich von der Azidität des Kupplungsmediums ab. Bei der Reaktion mit p-Nitrophenyldiazoniumchlorid wird Salzsäure frei, so dass das Medium relativ stark sauer bleibt. Bei der Anwendung von Nitrophenylantidiazotat aber bildet sich keine Mineralsäure. Die Lösung enthält Natriumacetat, welches die Azidität herabsetzt. So dürften Cyriax und Wizinger ebenfalls zum α,α-Diphenyl-β-p-nitrophenyläthylen gelangt sein, ebenso wie die russischen Autoren beim Arbeiten in Pyridin.

Cyriax dehnte die Untersuchung noch aus auf folgende drei Methylcarbeniumsalze:



Diesen Salzen liegen das Methylenthioxanthen, das Methylenxanthen und das 10-Methyl-9-methylen-acridin zugrunde, welche sich vom Diphenyläthylen ableiten durch Einführung der ringschliessenden Gruppen -S-, -O- und $-NCH_3-$:

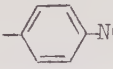
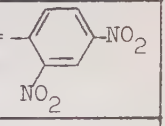
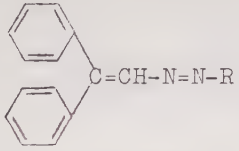
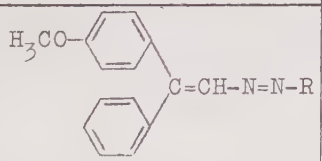
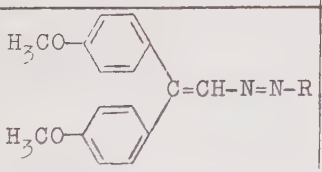
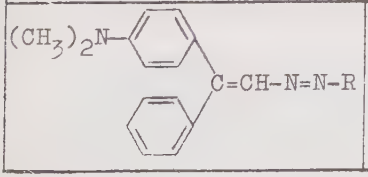


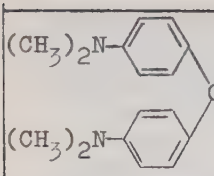
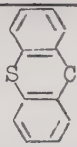
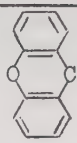
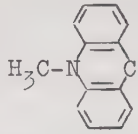
Alle drei Methylcarbeniumsalze kuppeln in Eisessig mit den drei angewandten Diazoniumsalzen.

Auffallend an den so erhaltenen Aethylenazofarbstoffen ist ihre starke Solvatochromie. Diese nimmt zu mit der Basizität der Aethylene und mit der Einführung von Nitrogruppen in die angewandten Diazoniumsalze. In den vorliegenden Fällen haben wir es stets mit positiver Solvatochromie zu tun. Die bathochromen Effekte nehmen zu in der Reihenfolge Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Aether, Aceton, Chloroform, Pyridin.

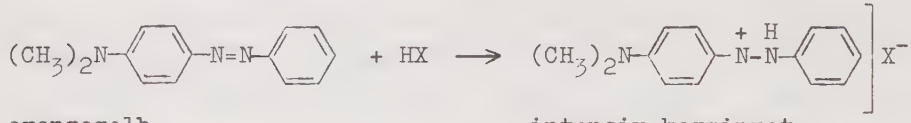
Die folgende Tabelle gibt einen gedrängten Ueberblick über diese Solvatochromieerscheinungen. Unter a) ist die Farbe der Benzollösung angegeben, unter b) der Farbbereich, d.h. der Unterschied der Farbe der Lösung in Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff und der Farbe der Lösung in Pyridin. Besonders eindrucksvoll ist die Solvatochromie bei den Azokörpern aus Dimethylacridiniumsalz und diazotiertem Dinitranilin. Sie reicht von karminrot bis blaugrün.

Tabelle II

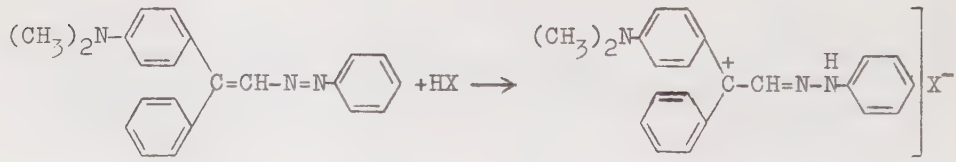
Aethylenazofarbstoff	R =	R = 	R = 
			a) gelb b) gelb in verschiedenen Tönen
		a) gelb b) gelborange	a) orange b) orange bis orangerot
	a) orangegelb	a) orange b) gelb bis orangerot	a) orangerot b) orangerot bis rot
	a) orange b) gelborange	a) orange b) orange bis karminrot	a) violettrot b) rotblau

	a) gelb b) gelborange	a) blaurot b) orange bis rotviolett	a) rotviolett b) rotblau
	a) gelb b) gelborange	a) orange b) orange bis orangerot	a) rot b) orange bis karminrot
	a) gelborange b) gelborange	a) orange b) orange bis rot	a) rot b) orangerot bis karminrot
	a) rot b) rot in verschiedenen Tönen	a) violett b) rotblau	a) blauviolett b) karminrot bis blaugrün

Wie schon dargelegt, bilden alle diese Aethylenazokörper mit Säuren tief farbige Salze. Dieser Vorgang ist der Säureaddition an Azofarbstoffen völlig analog, z.B.



orangegelb — intensiv karminrot

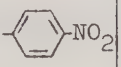
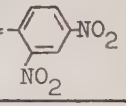
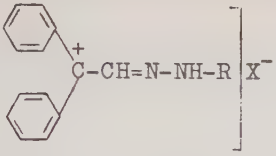
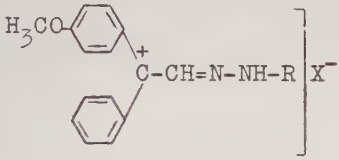
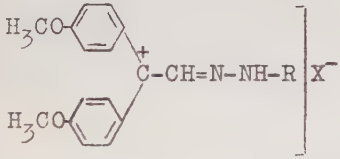
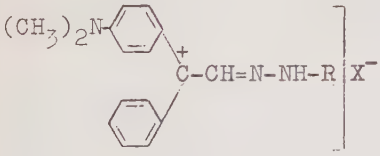
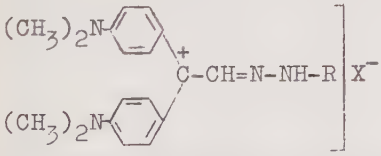
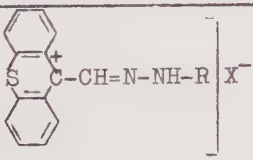


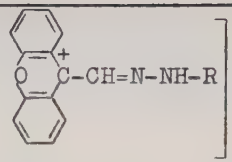
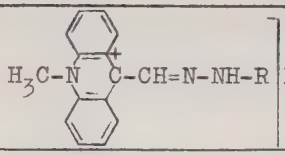
orange — intensiv grünstichig blau

Einfachheitshalber ist hier nur die Azenium- bzw. Carbenium-Extremform angegeben. Bei den Aethylenazokörpern aus stark basischen Aethylenen sind, wie schon mitgeteilt, die Säureadditionsprodukte so beständig, dass sie sich bequem isolieren lassen und ihre Farbe sich auch in Eisessig oder sogar in alkoholischer Lösung beobachten lässt. Die Säureadditionsprodukte der

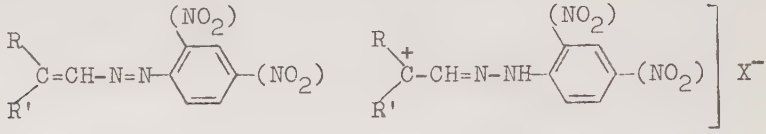
Aethylenazofarbstoffe aus schwach basischen Aethylenen lassen sich nur in Lösung beobachten, und zwar am einfachsten in Eisessig unter Zusatz von Ueberchlorsäure. In der folgenden Tabelle sind die subjektiven Farbtöne der Säureadditionsprodukte in Eisessig bzw. Eisessig/Ueberchlorsäure angeführt.

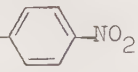
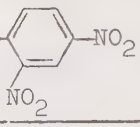
Tabelle III

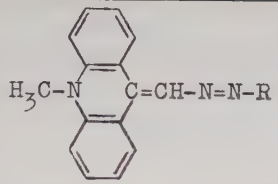
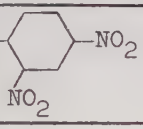
Aethylenazofarbsalz	R =	R = 	R = 
			rotbraun
		blau-violett	rot
		blau-violett	violett
	grünstichig blau	blau-violett	rot
	blau	violett-blau	rot-violett
	grün	blau	blau-violett

	grünstichig blau	violett	karminrot
	blau	karminrot	rot

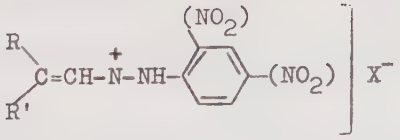
Diese Tabellen zeigen eine auf den Ersten Blick vielleicht überraschende Beziehung. Bei den freien Aethylenazokörpern sind diejenigen aus diazotiertem Anilin am hellsten und diejenigen aus diazotiertem Dinitranilin am tiefsten farbig. Bei den Säureadditionsprodukten liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. Zur Veranschaulichung dieser Regel seien zwei Reihen aus den beiden Tabellen herausgegriffen und einander gegenübergestellt. Sie wird leicht verständlich, wenn wir die Konstitutionsformeln der freien Aethylenazokörper und die ihrer Säureadditionsprodukte miteinander vergleichen:



$(CH_3)_2N-C_6H_4$ $(CH_3)_2N-C_6H_4$ C=CH-N=N-R	Farbe des freien Azokörpers in Pyridin	Farbe des Säureadduktes in Eisessig
R =	orange	blau
R = 	violett	violettblau
R = 	blau	rotviolett

	Farbe des freien Azokörpers in Pyridin	Farbe des Säureadduktes in Eisessig
R =	rot	blau
R =	blau	karminrot
R = 	blaugrün	rot

Bei den freien Aethylenazokörpern ist die Farbe umso tiefer, je stärker wirksame Auxochrome in den Resten R und R' vorhanden sind und je stärker wirksame Chromophore - in den vorliegenden Nitrogruppen - sich am endständigen Benzolkern befinden. Das Resonanzsystem erstreckt sich über das ganze Molekül von den Auxochromen in den Endgliedern R und R' bis zu den Nitrogruppen am anderen Ende. Bei den Säureadditionsprodukten aber haben wir es mit einer besonderen Klasse von Carbeniumsalzen zu tun, nämlich mit Diarylphenylamino-azomethin-carbeniumsalzen. Ausser der Carbenium-Extremform ist auch die Azenium-Extremform

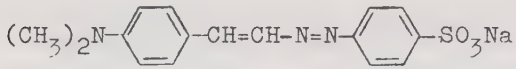


an der Resonanz beteiligt. Chromophore sind hier das Carbenium-C-Atom bzw. das Azenium-N-Atom. Der Ausgleich der Elektronendichte erfolgt bei diesen Salzen von den Auxochromen in den Gruppen R und R' bis zu der, eventuell durch Nitrogruppen substituierten, Phenylaminogruppe, welche ebenfalls Auxochromcharakter hat. Dieser Auxochromcharakter ist in der unsubstituierten Phenylaminogruppe am stärksten ausgeprägt. Die Einführung der elektronensaugenden Nitrogruppe setzt den Auxochromcharakter der Phenylaminogruppe herab, weil die Nitrogruppen das unbesetzte Elektronenpaar der Phenylaminogruppe bis zu einem gewissen Grad für sich beanspruchen, und führt dadurch zu einer Farbaufhellung.

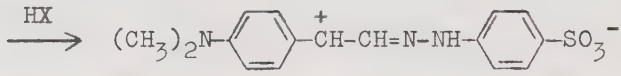
In der Folgezeit ist das Gebiet der Diaryläthylenazofarbstoffe von R. Wizinger mit mehreren Mitarbeitern noch weiter untersucht worden.

Durch Variation der Diazoniumkomponente wurde eine ziemlich grosse Anzahl neuer Farbstoffe hergestellt. Bei Verwendung stark basischer Aethylene wurden Aethylenazokörper erhalten, deren Säureadditionsprodukte so stabil sind, dass sie als basische Farbstoffe auf Wolle, Seide und tannierten Cellulosefasern Verwendung finden können. Diazoniumsalze mit Sulfogruppen ergeben saure Farbstoffe. Farbstoffe aus diazotierten o-Aminophenolen sowie aus diazotierter Anthranilsäure und deren Derivaten sind zur Komplexbildung befähigt. Da es sich in allen diesen Fällen um Variationen der soeben besprochenen Grundtypen handelt, darf von einer eingehenden Erörterung an dieser Stelle Abstand genommen werden. Es sei lediglich auf die Dissertationen C. Riemer (Bonn 1938), M. Seyhan (Basel 1949), C. Bosshard (Basel 1949) sowie auf das DRP. 682 344 (1939) verwiesen.

1946 erhielten A. Luthiger und R. Wizinger durch Decarboxylierung von Dimethylamino-zimtsäure das p-Dimethylaminostyrol und stellten fest, dass dieses mit Diazoniumsalzen zu kuppeln vermag. Sie isolierten das Kupplungsprodukt mit Diazosulfanilsäure. Dieser Farbstoff ist in neutraler Lösung rot und in saurer Lösung tief blau.



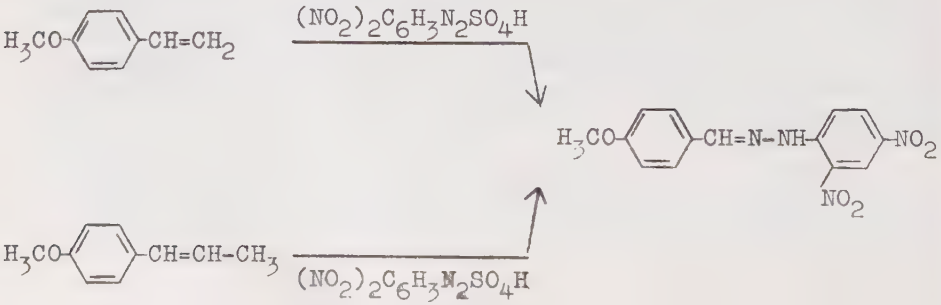
rot



tief blau

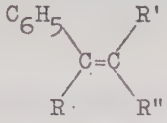
Wir haben es hier mit den Vinylenhomologen des Methylorange zu tun (R. Wizinger, Privatmitteilung).

Styrol selbst ist nicht zur Azokupplung befähigt. Wie A.D. Ainley und R. Robinson (15) 1937 mitteilten, reagiert aber p-Methoxystyrol mit diazotiertem 2,4-Dinitranilin. Hierbei wird jedoch kein Aethylenazofarbstoff gefasst, sondern das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Anisaldehyds. Das gleiche Produkt hatten A. Quillico und M. Fresi (16) schon 1928 erhalten, als sie 2,4-Dinitrodiazoniumsulfat in Eisessig auf Anethol einwirken liessen:

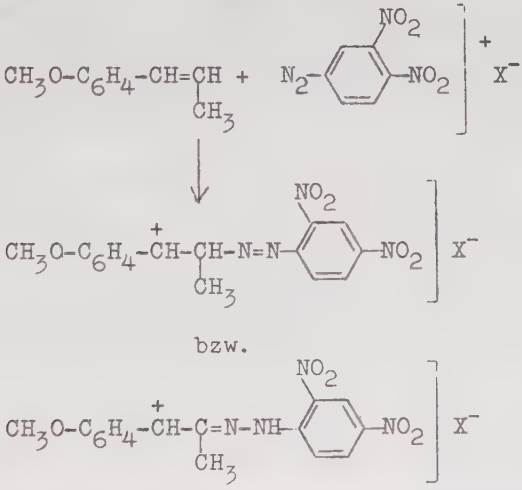


Bei der zweiten Reaktion entsteht Acetylaldehyd als Nebenprodukt.

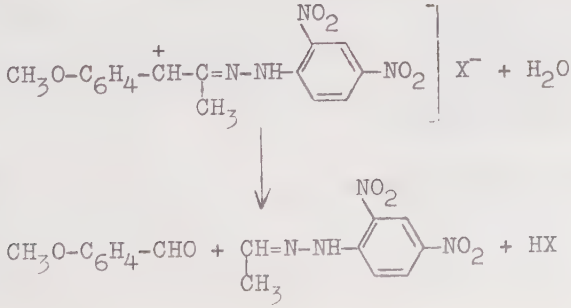
Zum Verständnis dieser Reaktion hat sehr viel beigetragen eine neuere systematische Untersuchung von H. Maxmeier und A. Pfeil (17) über die Einwirkung von 2,4-Dinitrobenzol-diazoniumfluoroborat auf Aethylene der allgemeinen Formel:



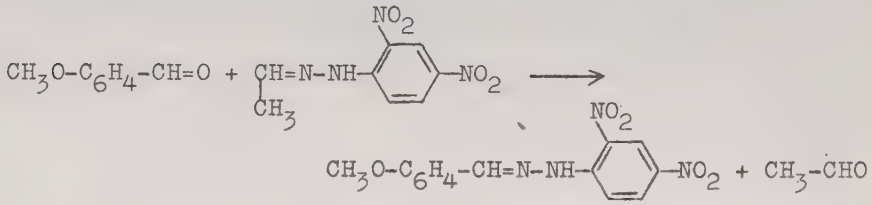
Hierbei bedeuten R, R' und R": H-, CH_3- und C_6H_5-. Die Autoren fanden, dass in der Mehrzahl der Fälle Spaltung der Doppelbindung stattfindet unter Bildung einer Carbonylverbindung und eines Dinitrophenylhydrazons. Nach dem Ergebnis dieser Untersuchung erscheint es wahrscheinlich, dass sich das Dinitrophenyldiazoniumion zunächst an das β-C-Atom des Methoxystyrols bzw. des Anethols addiert. Für das Anethol dürfte also gelten:



Sodann tritt Aufspaltung in Anisaldehyd und Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazon ein:



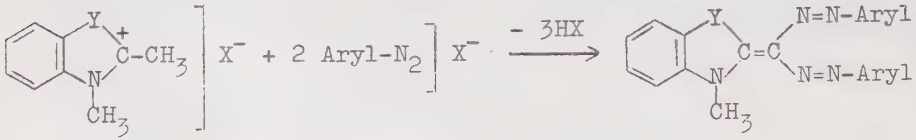
Das Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazon setzt sich nun mit dem Anisaldehyd um zu dem schwerer löslichen Anisaldehyd-dinitrophenylhydrazon und Acetaldehyd:



Bei p-Methoxystyrol bildet sich ganz analog Formaldehyd-dinitrophenylhydrazon, und daraus durch Umsetzung mit Anisaldehyd Anisaldehyd-dinitrophenylhydrazon und Formaldehyd.

Während das Gebiet der Aethylenazofarbstoffe aus α,α-Diaryläthylenen in den letzten Jahren nur wenig bearbeitet worden ist, liegen über Aethylenazofarbstoffe, bei denen das α-C-Atom Ringglied eines heterocyclischen Systems ist, eine ganze Reihe interessanter Untersuchungen vor. Hierunter nehmen die Veröffentlichungen von H. Wahl und seinen Mitarbeitern die erste Stelle ein (18). Bei der Besprechung der Arbeit von W. König und E. Rosenhauer sind wir bereits einigen derartigen heterocyclischen Aethylenazokörpern der Chinaldin- und Indoleninreihe begegnet.

Seit 1951 hat Henri Wahl mit Marie Thérèse Le Bris, Fr. Pierrot und Fr. Gault in einer grossen Reihe sehr bemerkenswerter Arbeiten das Kupplungsvermögen von N-Alkylimoniumsalzen von Stickstoffheterocyclen mit 2- bzw. 4-ständiger Methylgruppe untersucht. Ueberraschenderweise fanden sie, dass ein grosser Teil der genannten passiven Komponenten statt - wie man erwarten könnte - im Verhältnis 1:1 unter Bildung von Aethylenmonoazofarbstoffen bzw. deren Säureadditionsprodukten zu kuppeln, zu Aethylendisazofarbstoffen führten. Sie stellten fest, dass 1-Alkyl-2-methyl-benzthiazoliumsalze und eine Reihe ihrer Substitutionsprodukte, ferner aber auch 1-Alkyl-2-methyl-benzselenazolium- und 1,3,3-Trimethyl-benzimidazoliumsalze bei pH-Werten über 6 rit 2 Mol Diazoniumsalz unter Bildung von Aethylenazofarbstoffen reagieren.



(Carbeniumextremformel) Y = -S-, -Se-, $-NCH_3-$

1,2-Dimethyl-benzoxazoliumsalz kann ebenfalls im Verhältnis 1:2 kuppeln, doch ist die Kupplung von einer Ringsprengung begleitet (19).

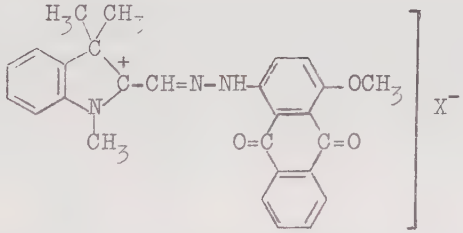
Die Konstitution dieser heterocyclischen Diazofarbstoffe, welche

in naher Beziehung zu den Formazylen stehen, wurde durch mehrere eindeutige Reaktionen einwandfrei bewiesen.

N-Alkyl-chinaldiniumsalz gibt neben Monoäthylenazokörpern schwer zu reinigende Disazokörper. Nur im Verhältnis 1:1 kuppeln N-Alkyllepidiniumsalze und 1,2,3,3-Tetramethyl-indoleniniumsalze. Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, dass auch 2-Methylbenzthiazol selbst sowie 2,3,3-Trimethylindolenin zu kuppeln vermögen. Das Methylbenzthiazol ergibt Mono- und Disazokörper nebeneinander, das 2,3,3-Trimethylindolenin nur Monoazokörper (20).

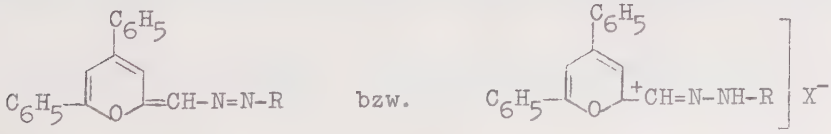
Beim Umsatz von 2- bzw. 4-Methyl-cycloimoniumsalzen mit freiem 4-Nitrophenyl-nitrosoamin (21a), mit Antidiazotaten (21b) oder mit Diazoamidoverbindungen (21c) lassen sich Monoäthylenazokörper fassen. In der Benzthiazoliumreihe können sich aber auch bei einem Teil dieser Umsetzungen mehr oder weniger Disazokörper bilden.

Das Gebiet hat auch ein gewisses industrielles Interesse gefunden. Die Ciba AG. reichte 1955 eine Patentanmeldung (22) ein, in welcher ein Verfahren beansprucht wird zur Darstellung von basischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass Diazoniumsalze aus 1-Aminoanthrachinon und einer Reihe von Derivaten desselben mit 1-Methyl-2-methylen-3,3-dialkylindoleninen und 1-Methyl-2-methylen-3,3-dialkylbenzindoleninen gekuppelt werden. Die so erhaltenen Farbstoffe sollen die Polyacrylnitrilfaser und die Fasern aus Copolymerisaten, aus Acrylnitril und bestimmten anderen Vinylverbindungen lichtecht anfärben. Als Beispiel sei der Farbstoff aus 1-Amino-4-methoxy-anthrachinon und 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolenin angeführt:

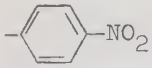
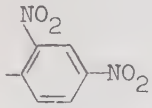


Der Farbstoff färbt Polyacrylnitrilfasern blaurot. Der analoge Farbstoff ohne Methoxygruppe färbt orange.

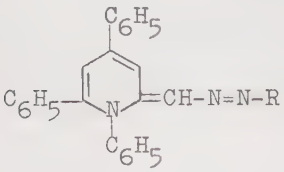
In der Dissertation von B. Cyriax ist noch eine kleine interessante Gruppe von Aethylenazofarbstoffen beschrieben, von der wir bisher noch nicht gesprochen haben. Es handelt sich um die Kupplungsprodukte von diazotiertem Anilin, p-Nitranilin und 2,4-Dinitranilin mit 2-Methyl-4,6-Diphenylpyryliumsalz:



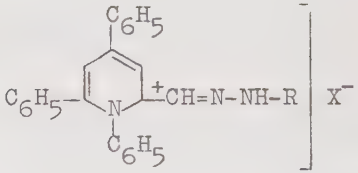
Als Endglieder sind hier also nicht zwei, eventuell auxochromhaltige Benzolringe oder wie bei den Aethylenazofarbstoffen der Xanthen-, Thioxanthen- und Acridinreihe zwei durch Auxochromringschluss verknüpfte, Benzolringe vorhanden, sondern der 4,6-Diphenylpyran- bzw. der 4,6-Diphenylpyryliumring. Als Auxochrom wirkt hier das ringschliessende Sauerstoffatom. Ueber die Farbtöne der freien Azokörper in Pyridin und der Säureadditionsprodukte in Eisessig macht Cyriax folgende Angaben:

R	Freier Azokörper in Pyridin	Säureadditionsprodukt in Eisessig
	rot	violett
	blauviolett	karminrot
	blaugrün	rotorange

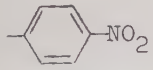
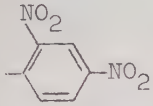
Bekanntlich lassen sich Pyryliumsalze ohne anellierte Benzolringe in 2,3- bzw. 5,6-Stellung durch Erhitzen mit Ammoniak und primären Aminen in die entsprechenden Pyridin- bzw. Pyridiniumsalze umwandeln. Cyriax stellte fest, dass diese Reaktion bei seinen Pyryloäthylenazokörpern ebenfalls gelingt. Als primäres Anilin verwandte er Anilin und erhielt so Aethylenazokörper bzw. Farbsalze der Typen:



und



Die Farbtöne der freien Azofarbstoffe sind tiefer als diejenigen der Pyryloazofarbstoffe. Die Farbtöne der Säureadditionsprodukte sind aber wesentlich heller:

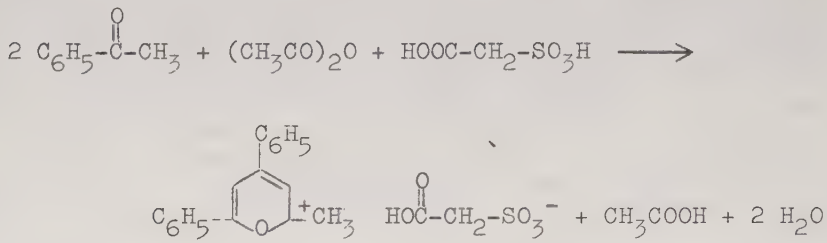
R	Freier Azokörper in Pyridin	Säureadditionsprodukt in Eisessig
	rot	gelb
	violettblau	gelb
	grün	gelb

Der Umweg zur Darstellung der Farbstoffe der Pyridinreihe über die Pyryliumreihe benutzte Cyriax deshalb, weil das sehr beständige 2-Methyl-1,4,6-triphenylpyridiniumsalz in essigsaurer oder neutraler Lösung nicht zu kuppeln vermag. Die Reindarstellung der Verbindungen bereitete sehr grosse Schwierigkeiten, so dass für die Mehrzahl der Verbindungen keine befriedigenden Analysen vorliegen. Da Spektrometer damals noch nicht zur Verfügung standen, musste sich Cyriax mit der Angabe der subjektiven Farbtöne begnügen.

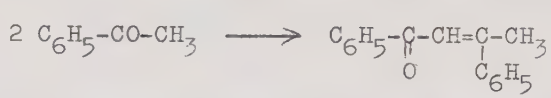
Für eine genauere Erfassung zwischen Konstitution und Farbe erschien es daher notwendig, die von Cyriax synthetisierten Farbstoffe erneut darzustellen und die Spektren sowohl der freien Aethylenazokörper als auch der Säureadditionsprodukte auszumessen. Ferner stellte ich mir zur Aufgabe, zu versuchen, die Verbindungen der Pyrylo- und Pyridinoreihe in reinem Zustand zu fassen. Die Pyryloazofarbstoffe erschienen mir so interessant, dass ich mich entschloss, auch weitere α- und β-Methylpyrylosalze auf ihr Kupplungsvermögen zu prüfen.

Diesem Plan entsprechend begann ich mit der Wiederholung der Versuche mit 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz. Zunächst wurde 2-Methyl-4,6-diphenylpyrylium-sulfoacetat dargestellt, und zwar nach der von E. Jacobi (Diss. Universität Zürich 1943) verbesserten Vorschrift von W. Schneider (23). W. Schneider hatte im Jahre 1921 dieses Pyryliumsalz erhalten durch Einwirkung eines Gemisches von Sulfoessigsäure und Essigsäureanhydrid auf Acetophenon. Das Gemisch von Sulfoessigsäure und Essigsäureanhydrid stellte er dar durch Eintragen von konz. Schwefelsäure in überschüssiges Essidsäureanhydrid unter Kühlung und anschliessendem Erwärmen auf höchstens 80° während zwei bis drei Stunden:

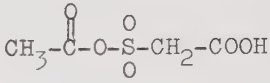
Der weitere Reaktionsverlauf lässt sich durch folgende stöchiometrische Formel wiedergeben:



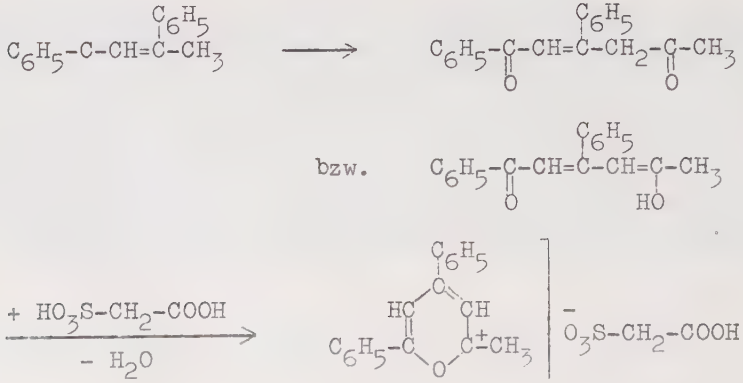
Die einzelnen Reaktionsstufen sind noch nicht mit völliger Sicherheit bekannt. Sehr wahrscheinlich kondensieren sich zwei Mol Acetophenon zu Dypnon:



Dieses Dypnon wird durch das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Sulfoessigsäure acetyliert. Ob diese Acetylierung erfolgt durch das Essigsäureanhydrid, welches durch Anlagerung von Sulfoessigsäure aktiviert ist, oder durch aus Essigsäureanhydrid und Sulfoessigsäure entstandenes Acetylsulfoacetat

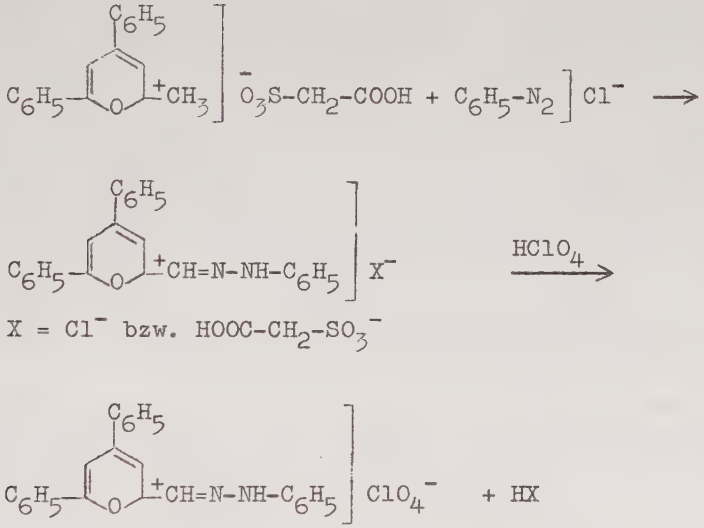


ist unentschieden. Anschliessend findet Anlagerung von Sulfoessigsäure statt und der Pyryliumring schliesst sich unter Abspaltung von Wasser:



W. Schneider gibt Ausbeuten von rund 50 % an. Diese Ausbeute wird jedoch nur erreicht, wenn wirklich 100-proz. Schwefelsäure verwendet wird. Wenn solche nicht vorrätig ist, muss man sie aus der handelsüblichen konz. Schwefelsäure durch Zugabe der berechneten Menge Oleum herstellen. Ausserdem müssen Temperatur und Reaktionsdauer sehr genau eingehalten werden. Bezüglich der Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Die Kupplung mit diazotiertem Anilin wurde nach Angaben von Cyriax durchgeführt. Das Pyryliumsalz wurde in 50-proz. Essigsäure gelöst und die Eisessiglösung von festem Phenyldiazoniumchlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich allmählich rotviolett. Am folgenden Tag wurde mit Ueberchlorsäure das Perchlorat ausgefällt:



Das Farbsalz fiel bereits in kristallinem Zustand aus. Gearbeitet wurde mit 1/100 Mol. Da das Analysenergebnis von Cyriax nicht voll befriedigend war, wurde ein analysenreines Präparat in der Weise dargestellt, dass das kristalline Rohprodukt in eine Soxhletthülse gebracht und mit Methanol (25 ml) so lange extrahiert wurde, bis das Methanol nahezu farblos ablief. Dem Extrakt wurden noch einige Tropfen Ueberchlorsäure zugefügt. Am andern Morgen hatte sich das Farbsalz in Form von schwarzen metallisch grünglänzenden Kriställchen abgeschieden. Es erwies sich als analysenrein. Die Werte für C, H, N, Cl und O stimmten sehr gut.

Das Spektrum der Eisessiglösung zeigt zwei scharfe Absorptionsbanden mit λmax 360 und 544 mμ, die durch ein Minimum bei 436 mμ getrennt sind.

Der freie Aethylenazofarbstoff wurde dargestellt durch Auflösen des Perchlorats in Pyridin und Ausfällen mit Wasser. Leider gelang es nicht, das Produkt zur Kristallisation zu bringen. In

Benzol löst es sich orangerot und in Pyridin rot.

In der benzolischen Lösung steigt von einem Minimum bei 344 mμ eine Absorptionsbande steil an bis zum Maximum bei 422 mμ. Dann sinkt die Kurve nach längeren Wellen zunächst steil ab, biegt aber dann bei rund 467 mμ um zu einem sehr schwach ausgebildeten Maximum bei etwa 495 mμ und sinkt dann zum roten Spektralende langsam ab. Den gleichen Kurventypus zeigt die Pyridinlösung, nur sind die Maxima etwas nach längeren Wellen verschoben, nämlich nach 427 und 504 mμ. Das langwellige Maximum ist hier etwas schärfer ausgeprägt.

Das Kupplungsprodukt mit diazotiertem p-Nitranilin hatte Cyriax erhalten durch Zusammengeben der Pyryliumsalzlösung in 50-proz. Eisessig und der Lösung einer äquivalenten Menge Nitrophenylantidiazotat. Die Kupplung ging sehr rasch vor sich. Dann wurde das Kupplungsprodukt mit Wasser ausgefällt, in Eisessig aufgenommen und mit Ueberchlorsäure in das Farbsalzperchlorat übergeführt. Nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid bildet dieses schwarzviolette Kriställchen mit metallisch grünlichem Oberflächenglanz. Von diesem Präparat lag eine stimmende Stickstoff- und Chlorbestimmung vor. Wir haben die Vorschrift von Cyriax nachgearbeitet und können seine Angaben in allen Punkten bestätigen. Um sicher zu sein, dass unser Präparat rein war, wie es für die spektroskopische Untersuchung erforderlich ist, haben wir unsere Produkte ebenfalls analysiert und haben auch einen stimenden Stickstoff- und Chlorwert erhalten.

Die schön karminrote Eisessiglösung des Perchlorats zeigt zwei scharfe Absorptionsbanden mit λmax 367 und 526 mμ. Die beiden Banden sind getrennt durch ein Minimum bei 421 mμ.

Der freie Azokörper - dargestellt aus dem Perchlorat durch Behandeln mit Pyridin und Ausfällen mit Wasser - zeigt ziemlich starke Solvatochromie. In Aether löst er sich rot, in Benzol rotviolett und in Pyridin violett. Bei Wasserzusatz wird die Pyridinlösung blauviolett. Die Benzollösung zeigt ein Maximum bei 452 mμ und ein zweites bei 536 mμ. Das Minimum ist nur schwach ausgeprägt, so dass die Absorptionsbande in ihrer Gesamtheit sehr breit ist. Sie steigt vom Ultraviolett her nur mässig stark an und sinkt nach langen Wellen ebenfalls ziemlich langsam ab. Infolgedessen ist der Farbton der Lösung stark grauhaltig. In der Pyridinlösung ist das langwellige Maximum nach 575 mμ vorgerückt. Dieses Maximum gehört zu einer ebenfalls recht breiten Bande. Ausserdem ist eine zweite steile Bande vorhanden mit Maximum bei 398 mμ. Zwischen 445 mμ und 505 mμ erstreckt sich ein flaches Minimum mit einer schwachen Andeutung verstärkter Absorption bei 460 mμ.

Das sehr zersetzliche Kupplungsprodukt des Pyryliumsalzes mit Dinitrophenyldiazoniumsulfat hatte Cyriax nicht reinigen können. Es gelang uns nun durch Auflösen des aus dem Kupplungsgemisch als rotes Pulver ausgefallenen Farbsalzes in Eisessig unter vorsichtigem Erwärmen Ueberführung in das Perchlorat durch Zusatz von Ueberchlorsäure und mehrfaches Umkristallisieren aus Nitromethan. Das Perchlorat bildet ein glänzendes orangerotes Pulver, welches sich in Methanol und Eisessig orangerot löst. Bei etwa 250° tritt Zersetzung ein.

Das Absorptionsspektrum der Eisessiglösung zeigt eine kurzwellige Bande im Ultraviolett mit λmax bei 377 mμ. Auf dem aufsteigenden Ast befindet sich eine Schulter bei 348 mμ. Im violetten Teil des Spektrums liegt ein tiefes Minimum bei 418 mμ. Von da an erhebt sich eine steile symmetrische Bande mit λmax 488 mμ. Die Analyse ergab sehr gut stimmende Werte für C, H, N und O.

Der freie Azokörper wurde dargestellt durch Versetzen der methanolischen Lösung des Perchlorats mit Natriumacetat bis die Farbe von orangerot nach grün umgeschlagen war. Dann wurde mit Wasser ausgefällt. Dieser Aethylenazokörper zeigt wiederum starke Solvatochromie. In Aether und Tetrachlorkohlenstoff löst er sich blauviolett, in Benzol olivegrün und in Pyridin blaugrün. Die benzolische Lösung zeigt im sichtbaren Gebiet eine breite Bande mit λmax 579 mμ. Vom Ultraviolett her reicht eine sehr steile Bande ins sichtbare Gebiet mit Maximum bei 370 mμ. Dieses Maximum hat sich in Pyridinlösung kaum verändert (372 mμ). Das Maximum der langwelligen Bande aber ist um 40 mμ nach 619 mμ bathochrom verschoben.

Wir haben nun noch unser Pyryliumsalz mit diazotierter Anthranilsäure gekuppelt. Die Anthranilsäure wurde wie üblich mit Salzsäure und Natriumnitrit diazotiert und die Diazoniumlösung zur Lösung des Pyryliumsulfoacetats in 50-proz. Essigsäure gegeben. Die Reaktionsflüssigkeit wurde langsam rotviolett und nach 48 Stunden war das Farbsalz zum grössten Teil ausgefallen. Es wurde in Eisessig gelöst und mit Ueberchlorsäure in das Perchlorat umgewandelt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Eisessig, dem ein Tropfen Ueberchlorsäure zugefügt war, lag das Präparat analysenrein vor. Es bildete ein schwarzviolettes bronzeglänzendes Pulver mit Zersp. bei 225°.

Die rotviolette Eisessiglösung zeigt ein Maximum bei 364 mμ, ein Minimum bei 419 mμ und ein zweites Maximum bei 527 mμ. Beide Absorptionsbanden sind recht steil. Der Kurventyp entspricht durchaus demjenigen der drei vorher beschriebenen Pyryloazofarbsalze.

Der freie Azokörper ist unlöslich in Aether, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. In Aethanol löst er sich violett und in Pyridin blauviolett. Die äthanolische Lösung weist im langwelligen Ultraviolett eine steile Bande auf mit λmax 360 mμ; sie fällt nach längeren Wellen steil ab zu einem Minimum bei 445 mμ, dann steigt die Kurve wieder auf zu einem starken Maximum bei 561 mμ und sinkt ziemlich symmetrisch nach längeren Wellen ab. In der Pyridinlösung ist das langwellige Maximum nur wenig bathochrom nach 564 mμ verschoben. Die langwellige Absorptionsbande ist jedoch breiter geworden. Im kurzwelligen Gebiet hat aber eine wesentliche Aenderung stattgefunden. Bei 373 mμ befindet sich nun ein Minimum, von dem aus die Absorption ansteigt bis zu einem mässig stark ausgeprägten Maximum bei 439 mμ. Nun sinkt die Kurve schwach ab bis 477 mμ, um dann in die Hauptbande überzugehen.

Vergleichen wir die Lage der Maxima in den Eisessiglösungen der Farbsalze und in den Pyridinlösungen der freien Aethylenazofarbstoffe, so ergibt sich folgendes Bild. Mit der Einführung von acidifizierenden Gruppen in das diazotierte Amin sinkt bei den Farbsalzen das langwellige Maximum nach kürzeren Wellen ab, das kurzwellige Maximum aber wird in der gleichen Reihenfolge um geringe Beträge bathochrom verschoben:

Farbsalz aus	kurzwelliges Maximum	langwelliges Maximum
Anilin	360 mμ	544 mμ
Anthranilsäure	363 "	526 "
4-Nitranilin	366 "	520 "
2,4-Dinitranilin	377 "	488 "

In den Pyridinlösungen der freien Aethylenazokörper verschiebt sich das langwellige Maximum mit zunehmender Acidifizierung nach immer längeren Wellen:

Aethylenazokörper aus:	langwelliges Maximum
Anilin	504 mμ
Anthranilsäure	564 "
4-Nitranilin	577 "
2,4-Dinitranilin	619 "

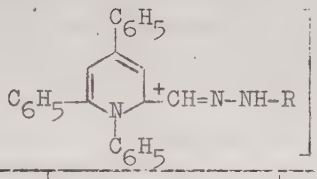
Die Absorptionsverhältnisse im kurzwelligen Gebiet erscheinen einstweilen noch unübersichtlich. Der Azofarbstoff aus Anilin besitzt ein Maximum bei 427 mμ, welches stärker ausgeprägt ist als das langwellige Maximum bei 504 mμ. Beim Farbstoff aus Anthranilsäure ist das kurzwellige Maximum vorgerückt nach 439 mμ, ist aber viel schwächer geworden als das langwellige Maximum bei 564 mμ. Der Farbstoff aus p-Nitranilin und derjenige aus Dinitranilin zeigen keine analoge kurzwellige Bande mehr, es sei denn, dass die ganz schwache Verstärkung der Absorption bei ca. 560 mμ beim Farbstoff aus p-Nitranilin als Ueberrest einer derartigen Bande anzusprechen sei. Dafür weisen die beiden nitrogruppenhaltigen Farbstoffe zwei neuartige kürzerwellige Banden auf mit λmax 398 mμ und 372 mμ.

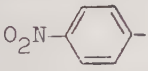
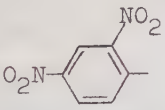
Die Lage der langwelligen Absorptionsmaxima sowohl der Farbsalze wie der freien Aethylenazofarbstoffe fügen sich ausgezeichnet in die bisher festgestellten Regeln ein. Ueber die Verhältnisse bei den kurzwelligen Banden, vor allem bei den freien Aethylenazofarbstoffen, zu diskutieren erscheint noch verfrüht. Hierfür müssten Art und Zahl der Substituenten noch mehr varriert werden.

Wie bereits erwähnt, hatte Cyriax zeigen können, dass sich seine Pyryloäthylenazokörper mit Anilin in die entsprechenden N-Phenylpyridinäthylenazofarbstoffe überführen lassen. Er hatte zu diesem Zweck die Farbsalze in Pyridin gelöst, Anilin zugegeben, kurze Zeit unter Rückfluss erhitzt und dann durch Eingiessen in Sodalösung die freien Azokörper ausgefällt. Nach dem Auswaschen mit wenig Wasser wurden durch Lösen in Methanol und Zugabe von Ueberchlorsäure jeweils die Perchlorate hergestellt. Lediglich vom Perchlorat des Nitrophenylazokörpers wurde ein nicht allzu gut stimmender Stickstoffwert erhalten (9,36 statt 9,83 %). Die anderen Produkte liessen sich nicht analysenrein fassen. Es hatte sich gezeigt, dass die freien Pyridinäthylenazofarbstoffe so basisch sind, dass sie nicht nur schwache Säuren sondern auch Wasser zu addieren vermögen mit etwa der gleichen Farbe wie bei Addition von Säure. Darum war beim Ausfällen aus der Pyridinlösung Soda zugesetzt worden.

Wir haben nun die Vorschriften von Cyriax nachgearbeitet. Die freien Aethylenazokörper konnten wir ebenfalls nicht in kristallisierter Form erhalten, wohl aber gelang uns dies bei den Per-

chloraten des Phenyl- und Nitrophenylazokörpers, wo wir stimmende Analysen erhielten. Der Dinitrokörper wurde nicht völlig rein erhalten. Immerhin kann kein Zweifel bestehen, dass die gesuchten Produkte vorlagen, so dass wir wenigstens qualitative Absorptionsspektren aufnehmen konnten. Ueber die Lage der Maxima bei den Farbsalzen orientiert folgende kleine Tabelle:

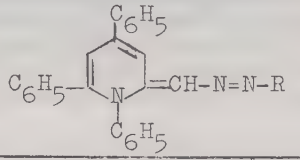


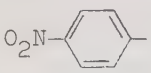
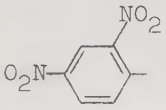
R	λmax (in mμ)	Lösungsfarbe (Eisessig)
	307, 457	gelborange
	313, 446	gelborange
	322, 422	gelb

Wir beobachten also den gleichen Gang wie bei den analogen Pyryliumsalzen. Die Einführung von Nitrogruppen bewirkt eine geringfügige bathochrome Verschiebung der kurzwelligen Absorptionsbande und eine erheblich stärkere hypsochrome Verschiebung der langwelligen Bande. Diese hypsochromen Verschiebungen sind aber wesentlich geringer als in der Pyryliumreihe und entsprechend sind auch die Unterschiede in den subjektiven Farbtönen wesentlich kleiner, nämlich gelborange bis gelb in der Pyridiniumreihe gegenüber violett bis rotorange in der Pyryliumreihe.

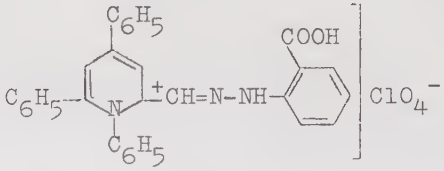
Bei den freien Pyridinäthylenazofarbstoffen wirken die Nitrogruppen ausserordentlich stark bathochrom. Der Farbstoff aus diazotiertem Anilin zeigt in den verschiedenen Lösungsmitteln orange bis rote Farbe, derjenige aus p-Nitranilin löst sich violett bis blau, derjenige aus Dinitranilin blaugrün bis grün. Im folgenden seien die von uns ausgemessenen Maxima der Lösungen in Benzol und in Pyridin zusammengestellt.

Beachtenswert ist die sehr starke Solvatochromie beim Nitrophenylazokörper.



R	λmax (in mμ)	in Benzol	λmax (in mμ)	in Pyridin
	457 (schwache Schulter ca. 530)	rotorange	463 (schwache Schulter ca. 520)	rotorange
	580	violett-blau	623	blau
	611	grün	617	blaugrün

Wir haben ausserdem noch das Perchlorat des Pyryloazofarbstoffs aus diazotierter Anthranilsäure mit Anilin umgesetzt. Aus dem freien Azokörper wurde in üblicher Weise das Perchlorat erhalten.

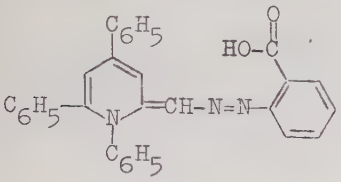


in Eisessig gelb, λmax 433 mμ

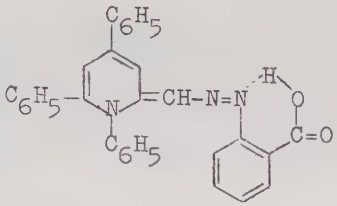
Entsprechend ihres Charakters als acidifizierender Substituent wirkt die Carboxylgruppe im Farbsalz hypsochrom. Sie verschiebt das Maximum von 454 nach 433 mμ. Es gelang uns aus einem Methanol/Wasser-Gemisch den freien Aethylenazokörper in kristallisierter Form zu erhalten. Wie die Analyse (C, H und N Wert) einwandfrei zeigt, liegt ein Additionsprodukt mit 1 Mol Wasser vor. Die Kristalle bilden rotglänzende Blättchen; die alkoholische Lösung ist orange. Sie ist also relativ hellfarbig, aber doch etwas tiefer farbig als die gelbe Lösung des Perchlorats. Dagegen sind die Lösungen in Chloroform, Benzol und Pyridin erheblich tiefer farbig, nämlich karminrot (λmax 508 mμ), violett

(λmax 532 mμ) und rotviolett (λmax 522 mμ).

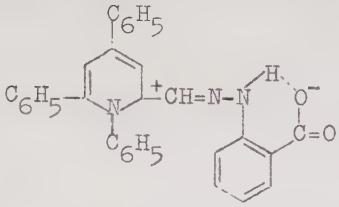
Ueber die Stelle, an die sich das Wasser angelagert hat, lässt sich ohne eingehende Untersuchung eine sichere Aussage machen. Auf dem Papier können wir für den wasserfreien Aethylenazokörper drei Formelbilder entwerfen:



(A)

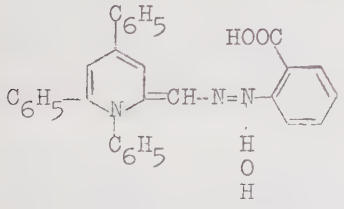


(B)

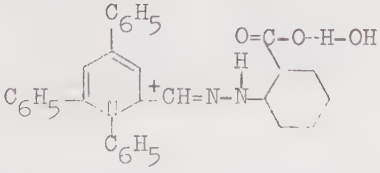


(C)

Nach Formel (A) würde sich die Carboxylgruppe nicht in der Bindungssphäre der Azogruppe befinden. Eine solche Substanz sollte tiefer farbig sein als der Grundkörper ohne Carboxylgruppe. Die Formeln (B) und (C) symbolisieren die beiden Möglichkeiten einer Wasserstoffbrückenbindung. In (B) würde sich das Proton näher am Sauerstoff, in der Form (C) näher am Azostickstoff befinden. Form C stellt ein inneres Salz dar. Es müsste nahezu die gleiche Absorption wie das Perchlorat aufweisen. Wir haben es hier mit dem gleichen Problem zu tun wie bei der viel diskutierten Tautomerie zwischen o-Oxyazoform und o-Chinonarylhydrazonform. Die beiden Formen unterscheiden sich energetisch ausserordentlich wenig. Sehr wahrscheinlich nimmt der Wasserstoff eine Mittellage ein, so dass die beiden Formeln nicht zwei tautomere sondern zwei elektromere Formen symbolisieren. Es liegt am nächsten anzunehmen, dass in unserem Wasseradditionsprodukt die Addition entweder durch eine Wasserstoffbrücke am Azostickstoff erfolgt oder aber an einem Sauerstoffatom des Carboxylations:

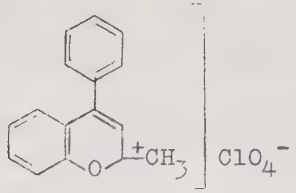


bzw.



Beide Formeln haben nur hypothetischen Charakter. Da diese Einzelfrage nur ein Teilproblem am Rande unserer Untersuchung darstellt, hielten wir es nicht für zulässig längere Zeit für dieses Teilgebiet zu opfern und darüber die eigentliche Zielsetzung zu vernachlässigen.

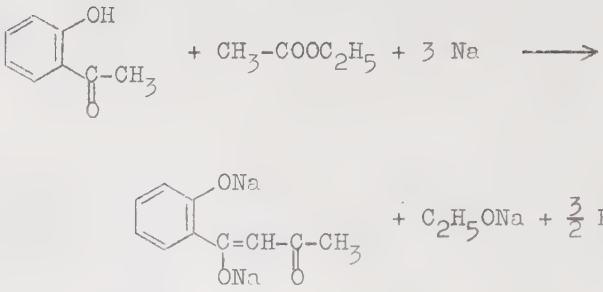
Nachdem wir nun die kleine Gruppe der von Cyriax und Wizinger entdeckten Pyryloäthylenazokörper aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz etwas abgerundet hatten, gingen wir dazu über andere Pyryliumsalze mit α- oder β-ständiger Methylgruppe auf ihre Kupplungsfähigkeit zu untersuchen. Zunächst besprochen seien die Farbstoffe aus 2-Methyl-4-phenyl-5,6-benzopyrylium-perchlorat:



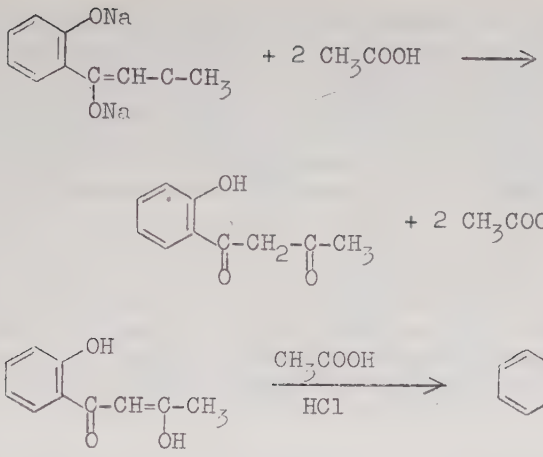
Dieses Pyryliumsalz ist erstmals von H. Kling (24) beschrieben worden. Kling stellte es dar durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 2-Methylchromon und anschliessendes Behandeln mit Ueberchlorsäure. Wir haben uns an die Vorschrift von Kling gehalten. Bezüglich Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Das 2-Methylchromon war schon bekannt. Kling lehnte sich an die Vorschrift für 2-Aethylenchromon in Organic Synthesis (Vol. 3, S. 387).

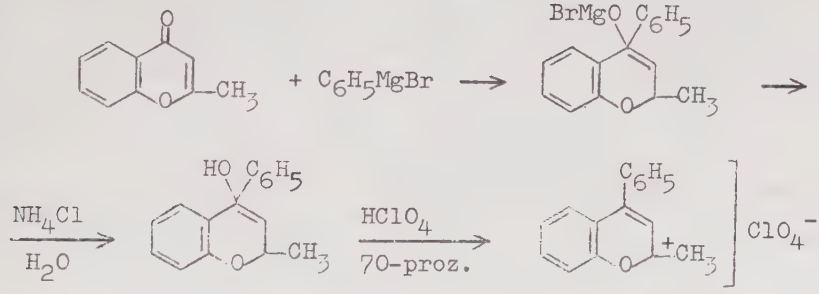
Ausgehend vom o-Oxyacetophenon gelangt man durch Kondensation mit Essigester unter Einwirkung von pulversisiertem Natrium zum Natriumsalz des o-Oxybenzoylacetons:



Das Diketon wird mit Eisessig aus seinem Salz in Freiheit gesetzt und mit einem Gemisch Salzsäure/Eisessig zum 2-Methylchromon ringgeschlossen:



Durch Grignardreaktion wird nun das Chromon in das Phenylcarbinol übergeführt:



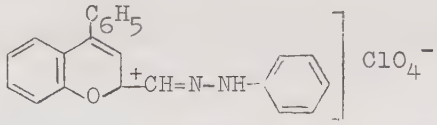
Die Wasserabspaltung und Salzbildung erfolgt mit 70-proz. Ueberchlorsäure. Die Ausbeute bei der Grignardreaktion beträgt ca. 70 % der Theorie. Auf 1 Mol Methylchromon werden 2 Mol Grignardreagens verwendet.

Das 2-Methyl-4-phenyl-5,6-benzopyrylium-perchorat bildet blassrote Kristalle (Smp. 145-146°). Diese Färbung ist auf geringfügige Beimenungen zurückzuführen. Die Verunreinigungen völlig zu beseitigen gelang nicht; sie sind minim und kommen in der Analyse nicht zum Ausdruck. Aehnliche Verfärbungen wurden auch bei anderen Methylbenzopyryliumsalzen schon öfters beobachtet. In Eisessig hat das Pyryliumperchlorat ein Absorptionsmaximum von 330 mμ; auf dem absteigenden Ast der Kurve zeigt sich bei ca. 370 mμ eine Schulter.

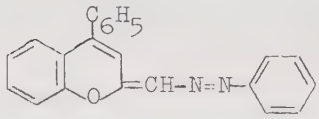
Auch dieses Pyryliumperchlorat kuppelt gut mit verschiedenen Diazoniumsalzen. Die Kupplungen wurden stets so durchgeführt, dass 1/1000 Mol (0,32 g) des Pyryliumperchlorats in 10 ml Eisessig und 10 ml Wasser gelöst und dazu etwas mehr als die äquivalente Menge Diazoniumsalz zutropfen gelassen wurde.

Im Falle des Phenyldiazoniumchlorids ist die Kupplung nach wenigen Stunden beendet. Aus dem tiefvioletten Reaktionsgemisch scheidet sich das Farbsalz bereits kristallin aus. Es kann durch Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Ueberchlorsäure weiter gereinigt werden. Es bildet dann metallisch grünglänzende Kristalle, die sich bei etwa 240° zersetzen. Die Lösungen in Aceton, heissem Aethylalkohol und Eisessig sind rotviolett. Das Absorptionsspektrum wurde in der Eisessiglösung ausgemessen.

Aus dem Perchlorat wurde der freie Aethylenazofarbstoff wie üblich erhalten durch Lösen in Pyridin und Ausfällen mit Wasser. Erfreulicherweise liess er sich aus Benzol umkristallisieren. Als Festkörper ist er orange (Smp. 152°); in den üblichen neutralen Lösungsmitteln löst er sich gelb bis orange. Gemessen wurde die Absorption der Benzol und Pyridinlösung. Schon mit Eisessig bildet sich das rotviolette Farbsalz zurück. Die Analysenwerte für C, H, N und O stimmten durchaus im Rahmen der Fehlergrenze.



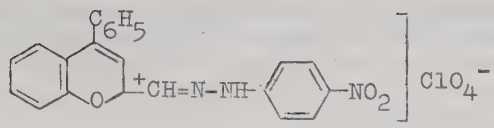
in Eisessig rotviolett, λmax 339, 534 mμ



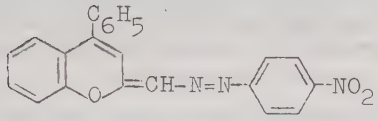
in Benzol gelborange, λmax 429 mμ
in Pyridin orange, λmax 434 mμ

Zur Herstellung des p-Nitrophenylazofarbstoffs wurde wiederum eine Lösung von p-Nitrophenylantidiazotat in Eisessig benutzt. Das Reaktionsgemisch wurde bald karminrot. Nach einigen Stunden war das Farbsalz als braunviolettes amorphes Pulver ausgefallen. Es wurde aus Eisessig, dem etwas Ueberchlorsäure zugesetzt war, umkristallisiert. Es bildet dann dunkle grünschimmernde Kristalle mit Zersp. 210°. Ausgemessen wurde die karminrote Eisessiglösung. Die Analysenwerte stimmten gut.

Der freie Aethylenazofarbstoff wurde erhalten durch Lösen des Perchlorats in heissem Methanol und Zugabe von Natriumacetat bis die Farbe von karminrot nach rotorange umgeschlagen war. Dann wurde mit Wasser ausgefällt und nach dem Trocknen aus Benzol umkristallisiert. Die Lösungsfarben in neutralen Medien veriieren zwischen orange und karminrot. Aufgenommen wurden die Absorptionsspektren der Benzol- und der Pyridinlösung wie beim vorigen Farbstoff:



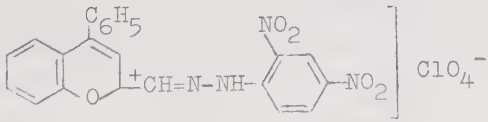
in Eisessig karminrot, λmax 346, 525 mμ



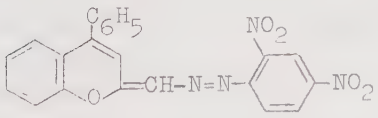
in Benzol orangerot, λmax 477 mμ
in Pyridin rot, λmax 497 mμ

Die Kupplung mit 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsulfat ging entsprechend der höheren Kupplungsenergie dieses Diazoniumsalzes rasch vonstatten. Das Reaktionsgemisch wurde sofort rotorange und nach kurzer Zeit begann das Farbsalz sich auszuscheiden. Es wurde nach fünf Stunden abgesaugt und durch Umkristallisieren aus überchlorsäurehaltigem Eisessig in alanysenreine Form gebracht. Es lag dann in Gestalt orangeroter Nadeln vor mit Zersp. 239°. Die Analysenzahlen für sämtliche Elemente (C, H, Cl, N und O) stimmten ausgezeichnet. Die orangerote Eisessiglösung zeigt eine starke, symmetrisch ausgebildete Absorptionsbande mit λmax 498 mμ. Im Ultraviolett ist eine ziemlich flache Bande vorhanden mit schwach ausgeprägtem Maximum bei rund 333 mμ.

Der freie Aethylenazokörper liess sich in der üblichen Weise (Auflösen des Perchlorats in Methanol, Zugabe von Natriumacetat bis zum Farbumschlag von rotorange nach blaustichig rot, Ausfällen mit Wasser usw.) darstellen. Er zeigt Solvatochromie im Bereich von rot bis rotviolett. Die karminrote Benzollösung weist Maxima auf bei 348 und 514 mμ, die rotviolette Pyridinlösung bei 360 und 537 mμ.



in Eisessig rotorange, λmax (ca. 333), 498 mμ

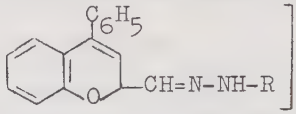


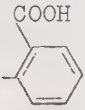
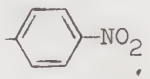
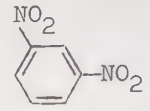
in Benzol karminrot λmax 348, 514 mμ
in Pyridin rotviolett, λmax 360, 534 mμ

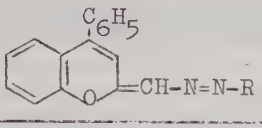
Da die Kupplungsenergie der diazotierten Anthranilsäure wesentlich geringer ist als diejenige des Dinitrophenyldiazoniumsalzes, wurde bei der Darstellung des o-Carboxy-phenylfarbstoffs das Kupplungsgemisch zwei Tage im Kühlschrank bei 0° stehengelassen. In dieser Zeit hatte sich aus der rotvioletten Lösung das Farbstoffperchlorat ausgeschieden. Nach dem Auswaschen mit Aether wurde aus Methanol unter Zusatz von Ueberchlorsäure umkristallisiert. Die grünglänzenden Kristalle (Zersp. ca. 220°) lösten sich karminrot in Eisessig. Diese Lösung weist im Ultraviolett ein schwach ausgeprägtes Maximum bei 338 mμ auf und im sichtbaren Gebiet eine stark ausgebildete symmetrische Bande mit λmax 526 mμ.

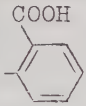
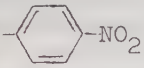
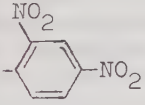
Der freie Aethylenazokörper wurde nicht analysenreine erhalten. Er löst sich in Benzol rot, λmax 485 mμ, in Pyridin orangerot, λmax 468 mμ. Die Lösung in Methanol ist gelborange, λmax 428 mμ. Letzteres Maximum ist auffallend niedrig. Beachtenswert ist die Tatsache, dass die Benzollösung bei längeren Wellen absorbiert als die Pyridinlösung. Dennoch scheint hier negative Solvatochromie vorzuliegen. Da der freie Azokörper nicht analysenrein war, und wir nicht wissen, ob nicht vielleicht ein Wasser- oder Methanoladditionsprodukt vorgelegen hat, müssen wir mit der theoretischen Auswertung dieses quantitativen Spektrums zurückhaltend sein.

Es seien noch einmal die Maxima der Perchlorate in Eisessig und der freien Azokörper in Pyridin zusammengestellt:



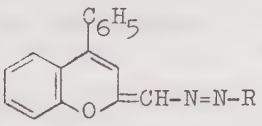
R	kurzwelliges Maximum	langwelliges Maximum
	339 mμ	534 mμ
	338 mμ	526 mμ
	346 mμ	525 mμ
	333 mμ	498 mμ

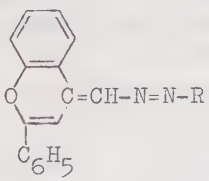


R	λmax (in Pyridin)
	434 mμ
	468 mμ
	497 mμ
	537 mμ

Mit zunehmender Acidifizierung der Diazoniumkomponente verschiebt sich das langwellige Maximum der Perchlorate nach kürzeren Wellen und dasjenige der freien Aethylenazokörper in Pyridin nach längeren Wellen. Wir begegnen also den gleichen Verhältnissen wie bei den Farbstoffen aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz. Ueber den Gang der kurzwelligen Maxima der Perchlorate lässt sich hier noch keine Regel aufstellen.

Bei den bisher beschriebenen Pyryloäthylenazokörpern befand sich die Aethylenazogruppe in α-Stellung zum ringschliessenden Sauerstoffatom. Ausgehend von 4-Methylflavyliumperchlorat haben wir nun eine Gruppe von Farbstoffen hergestellt, bei welchen sich die Aethylenazogruppe in γ-Stellung zum ringschliessenden Sauerstoff befindet. Diese Farbstoffe sind isomer mit denjenigen aus 2-Methyl-4-phenyl-5,6-benzopyrylium-perchlorat:





Zur Darstellung des 4-Methylflavyliumperchlorats folgen wir den Angaben in der Dissertation W. Haldemann (25). Danach wird zu-

nächst Methylmagnesiumjodid in üblicher Weise dargestellt. Dann wird der Hauptteil des Aethers abdestilliert und eine Lösung von Flavon in Benzol zugegeben. Auf 1 Mol Flavon müssen 2 Mol Methylmagnesiumjodid genommen werden, weil sonst die Ausbeute sehr gering wird. Dieses Verhalten ist auch bei anderen stärker basischen Carbonylverbindungen beobachtet worden. So benötigt man bei der Darstellung von Tetramethyldiamindiphenyläthylen aus Michlers Keton 5 Mol Methylmagnesiumjodid und eine ziemlich lange Reaktionsdauer. Nach der Zugabe des Flavons muss noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt werden. Wesentlich ist, dass danach vom unverbrauchten Magnesium abdekantiert wird, weil sonst beim Zersetzen mit Säure Nebenreaktionen eintreten können (Pinacenbildung u.a.m.). Bei Zusatz von Ueberchlorsäure zur benzolischen Reaktionslösung fällt das Reaktionsprodukt zunächst als voluminöser grüner Niederschlag aus. Die Natur der grünen Verunreinigung ist noch nicht bekannt. Durch Umkristallisation aus Eisessig wird das Methylflavyliumperchlorat in Form gelber Prismen vom Smp. 195° erhalten. Wir haben das Absorptionsspektrum ausgemessen. Das Maximum liegt bei 374 mμ. Auf dem aufsteigenden Ast der Kurve befindet sich eine Schulter bei 338 mμ.

Zur Kupplung mit Phenyldiazoniumchlorid wurde das Methylflavyliumperchlorat in Eisessig suspendiert und Phenyldiazoniumchlorid in Eisessig gelöst zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde sofort violett. Nach zwei Stunden war die Reaktion beendet und das Farbstoffperchlorat hatte sich mit nahezu quantitativer Ausbeute abgeschieden. Nach dem Umkristallisieren aus überchlorsäurehaltigem Methanol bildete es metallisch grünglänzende Blättchen, Zersp. ca. 150°. Das Farbsalz löst sich mit violetter Farbe in Eisessig. Diese Lösung zeigt ein starkes Maximum bei 370 mμ. Im sichtbaren Gebiet befindet sich eine ziemlich symmetrische, gut ausgebildete Bande mit Maximum 554 mμ. Auf dem aufsteigenden Ast der kurzwelligen Bande befindet sich ein Nebenmaximum bei 337 mμ. In Pyridin findet Säureabspaltung statt zum feien Aethylenazofarbstoff, wobei die Farbe nach orange umschlägt. Das Maximum liegt bei 441 mμ.

Ganz analog wie mit Phenyldiazoniumchlorid wurde auch die Kupplung mit 4-Nitrophenyldiazoniumsalz (Nitrophenylantidiazotat in Eisessig) durchgeführt. Das aus überchlorsäurehaltigem Methanol umkristallisierte Farbsalz bildete rotbraune Kristalle mit blaugrünem Oberflächenglanz, Zersp. ca. 260°. Die rotviolette Eisessiglösung zeigt im sichtbaren Gebiet eine ziemlich symmetrische Bande mit Maximum bei 542 mμ.

Der freie Azofarbstoff lässt sich erhalten durch Auflösen des Perchlorats in Pyridin und Ausfällen mit Wasser. Er löst sich rot in Benzol und karminrot in Pyridin. Die Benzollösung zeigt ein Maximum bei 493 mμ, die Pyridinlösung ein solches bei 518 mμ.

Wiederum ganz analog wurde auch die Kupplung mit diazotiertem Dinitranilin durchgeführt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in heissem Eisessig gelöst und etwas Ueberchlorsäure zugegeben. Das abgeschiedene Farbstoffperchlorat wurde dann nochmals aus Nitromethan umkristallisiert. Es bildet rotorange Kriställchen, die bei 310° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich in Eisessig mit roter Farbe. Am kurzwelligen Spektralende befindet sich eine schwache Bande mit λmax 386 mμ, im sichtbaren Gebiet eine starke

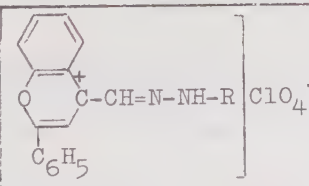
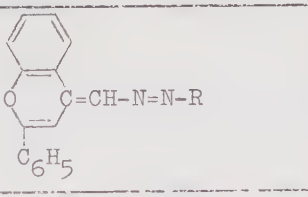
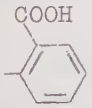
symmetrische Bande mit λmax 506 mμ. Die Analysenwerte dieses Farbsalzes wie auch bei den beiden vorhergehenden Substanzen war durchaus befriedigend.

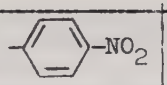
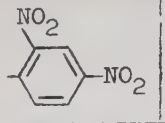
Der freie Azofarbstoff wurde dargestellt durch Versetzen der Methanollösung des Perchlorats mit Natriumacetat und Ausfällen mit Wasser. Er löst sich in Benzol olivegrün und in Pyridin intensiv blau. Die Benzollösung zeigt im sichtbaren Gebiet eine sehr flache Bande mit einem Maximum bei 408 mμ. Die Bande der Pyridinlösung dagegen ist sehr viel stärker ausgeprägt. Sie steigt von 498 mμ an zum Maximum bei 613 mμ und sinkt dann symmetrisch nach dem roten Spektralende zu ab.

Die Kupplung mit diazotierter Anthranilsäure wurde in der gleichen Weise durchgeführt wie beim 2-Methyl-4-phenylbenzopyryliumsalz. Das Farbsalz bildet nach dem Umkristallisieren aus überchlorsäurehaltigem Eisessig schwarzgrüne Kristalle. Zersp. 230°. Die Analysenwerte C, H und N stimmten sehr gut. Die Eisessiglösung ist violett. Am violetten Spektralende befindet sich eine Bande mit Maximum bei 400 mμ. Bei 441 mμ liegt ein Minimum, und dann steigt die stark ausgebildete Hauptbande auf zum Maximum bei 555 mμ und sinkt nach längeren Wellen symmetrisch ab.

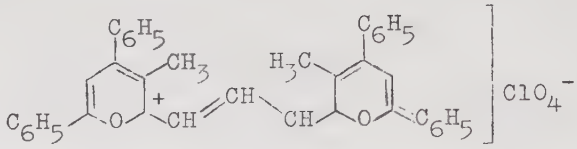
Der freie Aethylenazokörper wurde erhalten durch Schütteln einer Suspension des Perchlorats mit Natriumacetatlösung. Es löste sich dabei mit karminroter Farbe in Benzol. Die benzolische Schicht wurde abgesaugt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vorsichtig mit Ligroin überschichtet. Nach drei Tagen hatte sich der Aethylenazokörper in Gestalt schwarzgrüner Kristalle abgeschieden. Er schmolz bei 230° ohne Zersetzung. Er löste sich in Benzol und Pyridin blaustichig rot, wobei in der Pyridinlösung der Blaustich stärker ausgeprägt ist. Die Benzollösung zeigt ein Maximum bei 505 mμ, die Pyridinlösung bei 488 mμ.

Der bequemeren Uebersicht halber seien die langwelligen Maxima der Eisessiglösungen der Perchlorate und der freien Aethylenazokörper in Pyridin zusammengestellt:

		
R	λmax (in Eisessig) in mμ	λmax (in Pyridin) in mμ
	370, 554	441
	400, 555	488

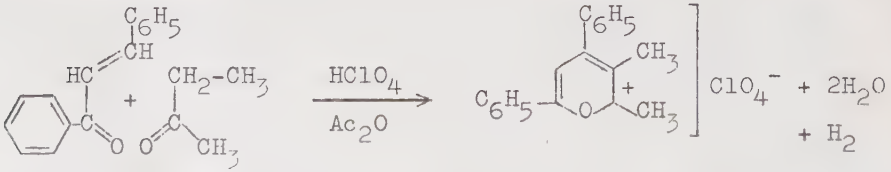
	376, 542	518
	386, 506	613

In seiner Dissertation beschreibt H. Kirner (26) das 2,3-Dimethyl-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat und untersucht den Einfluss der 3-ständigen Methylgruppe auf die Kondensationsfähigkeit der Methylgruppe in 2-Stellung und auf die Farbe der Kondensationsprodukte. Er führte die Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Orthoameisensäureester durch. Hinsichtlich die Kondensationsfähigkeit war beim 2,3-Dimethyl-4,6-diphenylpyryliumsalz gegenüber dem 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz praktisch kein Unterschied festzustellen. Die beiden Kondensationsprodukte mit Dimethylaminobenzaldehyd zeigten praktisch das gleiche langwellige Maximum 652 mμ. Dagegen bewirken im symmetrischen Trimethin (λmax 760 mμ)



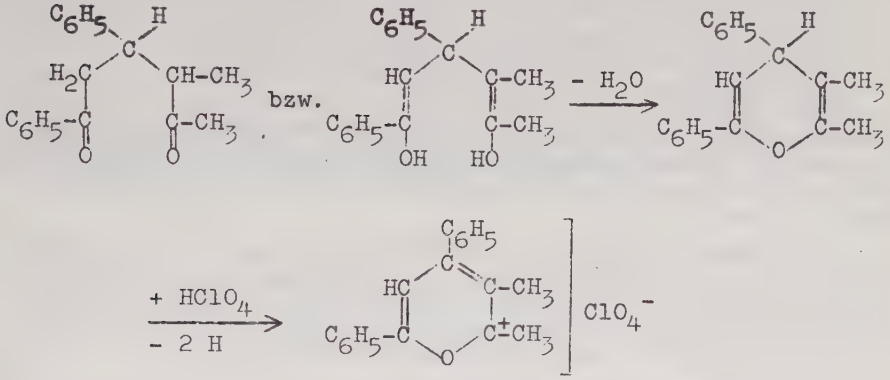
die beiden Methylgruppen einen hypsochromen Effekt von rund 50 mμ. Uns interessierte nun die Frage, wie sich wohl der Einfluss der Methylgruppe auf die Absorption der entsprechenden Aethylenazokörper und ihrer Perchlorate auswirken würde. Eine Prognose zu stellen war nicht möglich.

Kirner hatte das 2,3-Dimethyl-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat dargestellt aus Chalkon und Methyläthylketon in ätherischer Lösung unter Zusatz von Ueberchlorsäure und Acetanhydrid. Wir können diese Umsetzung durch folgende stöchiometrische Formel wiedergeben:



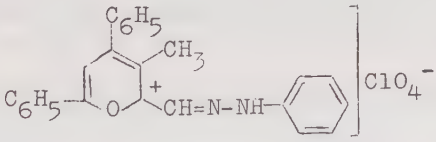
Sehr wahrscheinlich bildet sich zunächst ein Additionsprodukt von Methyläthylketon an Chalkon, welches zum Pyranderivat dehydrolisiert wird und dann bei Gegenwart der Ueberchlorsäure zum Pyryliumsalz oxydiert wird. Ob hierbei Luft, Sauerstoff oder Ueber-

chlorsäure als Oxydationsmittel wirkt, ist noch unbekannt:



Wie in den vorhergehenden Reihen wurde auch hier mit Phenylantidiazotat in Eisessig 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsulfat in Eisessig und einer wässrigen Lösung von diazotierter Anthranilsäure gekuppelt. Das Pyryliumsalz wurde in Form einer Eisessigsuspension angewandt. Bezüglich der experimentellen Einzelheiten sei auf den Versuchsteil verwiesen. Bemerkenswert ist, dass 2,3-Dimethyl-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat besser kuppelt als die bisher angewandten Pyryliumsalze. Alle vier Farbsalze ergaben sehr gut stimmende Analysenwerte.

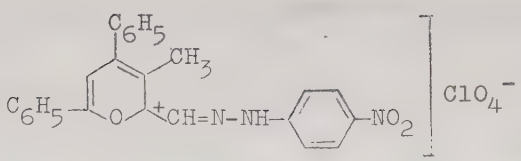
Das Farbsalz aus Phenyldiazoniumchlorid



bildet grünviolettglänzende Kristalle, Zersp. 240°. Es löst sich in Eisessig violett und weist zwei Maxima auf bei 352 und 553 mμ.

Der entsprechende Aethylenazokörper - erhalten durch Auflösen des Perchlorats in Pyridin und Ausfällen mit Wasser - löst sich orangerot in Benzol und rot in Pyridin. Die Absorptionskurven in beiden Lösungsmitteln zeigen einen ähnlichen Verlauf. Dem langwelligen Hauptmaximum ist jeweils eine Bande vorgelagert, welche zwei durch ein nur schwach angedeutetes Minimum getrennte Gipfelpunkte aufweist. Für die Benzollösung gilt λmax 421, 437 mμ, λmin 458 mμ, λmax 482 mμ. Für die Pyridinlösung gilt λmax 427 und 442 mμ, λmax 509 mμ.

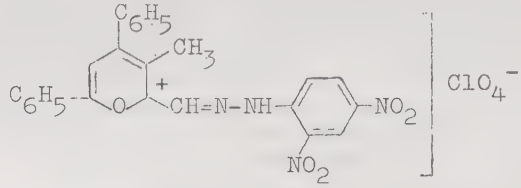
Das Perchlorat des Nitrophenylazokörpers



bildet braunrote Kriställchen, die bei 300° noch nicht geschmolzen sind. Die Eisessiglösung ist schön karminrot. Die Absorptionskurve weist zwei gut ausgebildete steile Banden auf mit λmax 358 und 530 mμ.

Der freie Aethylenazokörper - aus dem Perchlorat in heissem Methanol und Natriumacetat - liess sich aus Benzol und Ligroin umkristallisieren. Die grünglänzenden Kristalle zeigen einen Smp. von 230°. Die benzolische Lösung ist rotviolett, λmax 544 mμ. Die Pyridinlösung ist blauviolett, λmax 573 mμ.

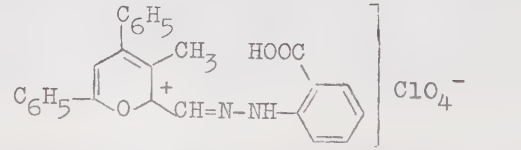
Das Perchlorat des Dinitrophenylazokörpers



wurde als mikrokristallines rotes Pulver mit Zersp. 205° gefasst, welches sich in Eisessig rotorange löst. Auch treten in der Absorptionskurve zwei steile, gut ausgebildete Banden in Erscheinung, deren Maxima bei 350 und 487 mμ liegen.

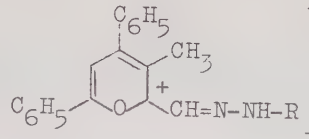
Der freie Aethylenazokörper wurde gewonnen durch Schütteln einer benzolischen Suspension des Perchlorats mit Natriumacetatlösung und Eindampfen der Benzollösung. Er löst sich in Benzol stumpf blaustichig grün, in Pyridin grün. Die Absorptionsbanden sind zwar gut ausgebildet, aber verhältnismässig breit. Aus diesem Umstand erklären sich die ziemlich stark grauhaltigen Farbtöne. Das Maximum der benzolischen Lösung liegt bei 583 mμ, dasjenige in Pyridinlösung bei 616 mμ.

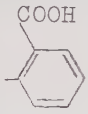
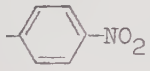
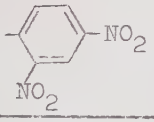
Das Kupplungsprodukt aus der diazotierten Anthranilsäure

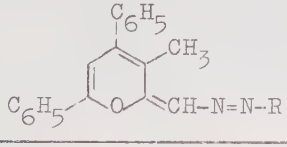


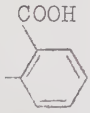
bildet als Festkörper metallisch grünglänzende Kristalle mit Zersp. 190°. In der rotvioletten Eisessiglösung fallen wiederum zwei scharfe Absorptionsbanden auf mit λmax 354 und 531 mμ.

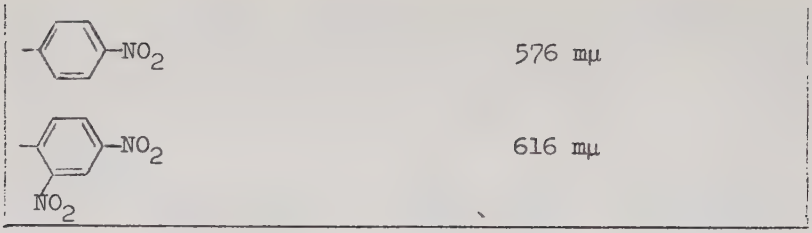
Der freie Azokörper - aus dem Perchlorat in Methanol mit Natriumacetat in Freiheit gesetzt - konnte nicht kristallin erhalten werden. Die violette Lösung in Benzol zeigt eine breite Bande mit Maximum bei 541 mμ und einer Schulter bei 570 mμ; vorgelagert ist eine niedrige Bande, die in ihrem flachen Höchstteil zwei schwach angedeutete Maxima bei 432 und 450 mμ aufweist, gefolgt von einem schwachen Minimum bei 467 mμ. Aehnlich gebaut ist die Absorptionskurve der violettblauen Pyridinlösung: niedrige flache Bande mit λmax bei 432 mμ, λmin bei 467 mμ, starke breite Hauptbande mit λmax 573 mμ.



R	λmax in Eisessig
	553 mμ
	531 mμ
	530 mμ
	487 mμ

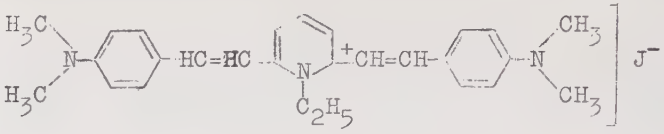


R	λmax in Pyridin
	509 mμ
	573 mμ

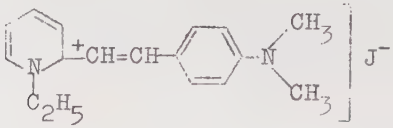


Im DRP. 622 211 liess sich die AGFA die Darstellung von Kondensationsprodukten aromatischer Aldehyde mit 2,6-Lutidin- bzw. 2.4.6-Kollidin-jodäthylat schützen. Die Farbstoffe aus Dialkylaminobenzaldehyden sind ausgezeichnete panchromatische Sensibilisatoren. Ohne dass eine Analyse angegeben ist, wird den Produkten die Konstitution von Distyrylpyridiniumsalzen zugeschrieben. Die Farbtöne sind in der Patentschrift nicht angegeben.

Das nach der Vorschrift des Patents von K. Wagner (27) dargestellte Kondensationsprodukt aus 2,6-Lutidinium-jodäthylat und Dimethylaminobenzaldehyd ergab tatsächlich für ein Distyrylsalz stimmende Analysenwerte. Es löste sich in Alkohol rot. Für eine Verbindung der Konstitution

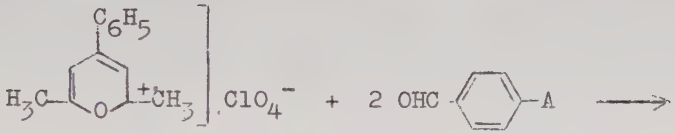


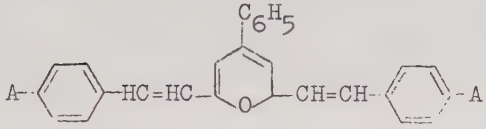
erscheint dieser Farbton zunächst überraschend, ist doch das Pinaflavol



K. Wagner versuchte nun Distyrylpyryliumsalze aus 2,4,6-Trimethylpyryliumperchlorat und aus 2,6-Dimethyl-4-phenylpyryliumperchlorat darzustellen. Aus dem Trimethylpyryliumsalz erhielt er nun mit Benzaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal und Dimethylaminobenzaldehyd keine analysenreine Präparate. Es lagen sehr wahrscheinlich Gemische von Monostyryl- und Distyrylsalzen vor. Die gleiche Beobachtung machte er beim 2,6-Dimethyl-4-phenylpyryliumsalz, als er unter den üblichen Bedingungen - Erhitzen in Eisessig, Eisessig + HCl, Essigsäureanhydrid - arbeitete. Es entstand dann in der Hauptsache Monostyrylpyryliumsalz neben wenig Distyrylsalz.

Zu reinen Distyrylsalzen gelangte er schliesslich unter energetischen Bedingungen, nämlich durch Erhitzen des Pyryliumsalzes mit überschüssigem Aldehyd ohne Lösungsmittel auf ca. 200°:



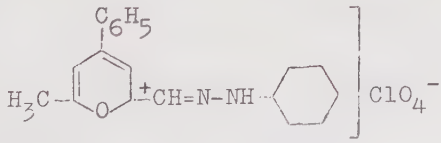


A = Auxochrom

Trotzdem hiermit gezeigt war, dass die zweite Methylgruppe wesentlich langsamer reagiert, entschlossen wir uns doch, die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf das 2,6-Dimethyl-4-phenylpyryliumsalz zu untersuchen. Es war trotz allem nicht ausgeschlossen, dass ausser der Kupplung im Verhältnis 1:1 auch die Kupplung im Verhältnis 2:1 sich verwirklichen lassen könnte.

Nach den Angaben von A. Baeyer und J. Piccard (28) stellten wir 2,6-Dimethyl-4-phenylpyryliumperchlorat her durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf in Anisol gelöstes 2,6-Dimethylpyron und anschliessendem Umsatz mit 20-proz. Ueberchlorsäure. Nach dem Umkristallisieren aus viel 5-proz. Ueberchlorsäure unter Zusatz von Tierkohle wurde das Pyryliumsalz rein erhalten. Die farblose Lösung in Eisessig zeigt ein steiles Maximum bei 328 mμ, dem eine Schulter bei 302 mμ vorgelagert ist.

Bei den Kupplungsversuchen wurde stets 1/100 Mol des Pyryliumsalzes in 20 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser gelöst und in wechselnden Mengen Phenyldiazoniumchlorid, gelöst in Eisessig, zugegeben. Bei der Anwendung äquivalenter Mengen Pyryliumsalz und Diazoniumsalz färbte sich das Reaktionsgemisch allmählich rotviolett und nach längerer Zeit schieden sich rotviolette Blättchen aus. Nach dem Aufarbeiten erwies sich dieses Rohprodukt als nichts anderes als Dimethylpyryliumperchlorat, gemischt mit wenig 1:1 Kupplungsprodukt der folgenden Formel:



Bei der Anwendung von 2 Mol Benzoldiazoniumchlorid und zwei Wochen langem Stehen im Dunkeln wurde ein Produkt erhalten, welches in der Hauptsache aus dem Kupplungsprodukt 1:1 bestand. Das Perchlorat des Monoazofarbstoffes konnte aus diesem Rohprodukt iso-

liert werden. Um gute Ausbeute zu erhalten, war es nötig einen grösseren Ueberschuss (ca. 4,5 Mol) Phenyldiazoniumchlorid einzusetzen. Auch dann fand sich kein Anzeichen für die Anwesenheit des Kupplungsproduktes 1:2. Die Kupplungsfähigkeit der zweiten Methylgruppe ist zumindest unter den angewandten Bedingungen sehr gering. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von wenig Ueberchlorsäure bildete das Farbsalz metallisch grünglänzende Kristalle vom Smp. 179-180°. Die Analysenwerte (C, H, N, Cl) sprechen eindeutig für Kupplung 1:1. In Eisessig löst sich der Farbstoff karminrot. Im Ultraviolett befindet sich eine mittelstarke steile Bande mit λmax 332 mμ, im sichtbaren Gebiet eine sehr starke, symmetrische, sehr steile Bande mit λmax 515 mμ.

Der freie Aethylenazofarbstoff - aus dem Perchlorat in Methanol mit Natriumacetat - liess sich aus einem Methanol/Wasser-Gemisch umkristallisieren. Die braungrünschimmernden Mikrokriställchen zeigten einen Smp. von 97°. Sie sind leicht löslich in Aether, Benzol, Dioxan und Pyridin mit gelboranger Farbe. Das gut ausgebildete Maximum liegt in Benzol bei 386 mμ und in Pyridin bei 391 mμ.

Die Kupplungsversuche mit Nitrophenylantidiazotat in Eisessig führten zu keinem eindeutigen Resultat. Die Maxima der Eisessiglösung des Perchlorats (342 und 490 mμ) würden zwar gut ins Bild passen, doch waren die Analysenresultate unbrauchbar. Da auch K. Atakan (Diss. Basel 1952) bei seinem Versuch aus 2,6-Dimethyl-4-phenylpyryliumperchlorat und einer ganzen Reihe von Antidiazotaten zu ähnlich unschönen Ergebnissen gelangt war, haben wir auf eine weitere Untersuchung des Gebietes verzichtet. Für die systematische Abklärung stand uns die erforderliche Zeit nicht mehr zur Verfügung. Immerhin können wir nun durch Vergleich mit dem Kupplungsprodukt von Phenyldiazoniumchlorid mit 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz den Einfluss des Ersatzes der 6-ständigen Methylgruppe durch eine Phenylgruppe auf die Farbe ermitteln.

Da in der Zeit, als Cyriax seine Untersuchung über Aethylenazofarbstoffe durchführte, Spektrometer noch nicht zur Verfügung standen, konnte die Untersuchung der Absorptionsspektren praktisch nicht durchgeführt werden. Zur Ermittlung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe waren wir daher gezwungen, die von Cyriax synthetisierten Aethylenazokörper erneut darzustellen und die Absorptionsspektren der freien Aethylenazofarbstoffe und ihrer Säureadditionsprodukte spektroskopisch auszumessen.

Cyriax hatte Aethylenazokörper dargestellt ausgehend von α,α-Diphenyläthylen, Anisylphenyläthylen, Dianisyläthylen, Dimethyldiaminodiphenyläthylen und Tetramethyldiaminodiphenyläthylen, Methylthioxanthyliumsalz, 9,10-Dimethylacridiniumsalz. Als aktive Komponente verwandte er, wie bereits erwähnt, Phenyldiazoniumchlorid, p-Nitrophenyldiazoniumacetat (Nitrophenylantidiazotat + Eisessig) und 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsulfat. Beim Nacharbeiten konnten wir die Angaben von Cyriax voll bestätigen.

Für das Kupplungsprodukt aus Dinitrophenyldiazoniumsulfat und Dianisyläthylen hatte Cyriax keine Analyse angegeben. Sein Produkt bestand aus einer plastischen Masse, die mit nur wenigen

Kristallen durchsetzt war. Wir haben festgestellt, dass nach hinreichend langem Stehen (3 Wochen) im Vacuumexsikkator über Calciumchlorid die ganze Masse kristallin erstarrt. Das Produkt liess sich dann aus Aceton/Wasser umkristallisieren. Der Farbstoff bildet rote Nädelchen, die bei 200° schmelzen. Sie lösen sich in neutralen Lösungsmitteln gelb bis orange, in Pyridin rotorange. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine rote Lösung, die bei vorsichtigem Wasserzusatz violett wird. Das Produkt ergab sehr schöne Analysenzahlen für C, H, N und O.

Beim Perchlorat des Kupplungsproduktes von Phenyldiazoniumchlorid mit Tetramethyldiaminodiphenyläthylen lag bei Cyriax der Kohlenstoff- und Stickstoffwert etwas ausserhalb der Fehlergrenze. Unser Präparat, welches genau den Angaben von Cyriax folgend dargestellt wurde, ergab sehr gut stimmende Werte für alle Elemente (C, H, O, N, Cl).

Da sich bei der Ausmessung der Spektren ergab, dass die Perchlorate der Aethylenazofarbstoffe aus Methylxanthyliumperchlorat und Phenyldiazoniumsalz sowie aus p-Nitrophenyldiazoniumsalz die langwelligen Maxima an der gleichen Stelle aufweisen, wurde vorsichtshalber das Farbalz aus Phenyldiazoniumchlorid nochmals dargestellt und analysiert. Die gut stimmenden C, H und Cl Werte lassen keinen Zweifel an der Konstitution zu. Es hat sich dann weiterhin gezeigt, dass ein Unterschied bei der kurzwelligen Bande vorhanden ist. Beim Perchlorat des Phenylazokörpers liegt das Maximum der steilen, stark entwickelten langwelligen Bande bei 586 mμ (log ε = 4,417). Bei 408 mμ (log ε = 3,216) liegt ein Minimum; die Bande im Ultraviolett zeigt λmax 374 mμ (log ε = 3,976). Beim Perchlorat des Nitrophenylazokörpers stellten wir fest: λmax 588 mμ (log ε = 4,532), λmin 422 mμ (log ε = 3,246), λmax 385 mμ (log ε = 4,066), Schulter bei 340 mμ (log ε = 3,835). In weiteren spektralen Untersuchungen fanden wir, dass die freien Aethylenazokörper eindeutig verschieden absorbieren.

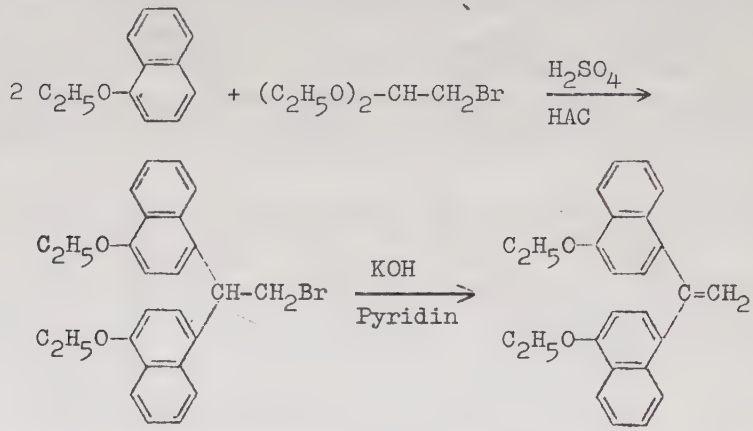
Den von Cyriax nicht mehr beschriebenen freien Phenylazofarbstoff erhielten wir in der üblichen Weise aus dem Perchlorat mit Natriumacetat in Methanol und Ausfällen mit Wasser. Er liess sich aus Methanol/Wasser umkristallisieren. In festem Zustand bildete er rote Nadeln, die bei 106° schmelzen. Die Lösungsfarben variieren von gelb in Aether bis orange in Pyridin. λmax in Benzol 429 mμ, in Pyridin 433 mμ. Die Banden sind schön symmetrisch ausgebildet. Der entsprechende Nitrophenylazokörper hat ebenfalls eine schön symmetrische Absorptionsbande, doch sind die Maxima nach 466 mμ (Benzol) bzw. 474 mμ (Pyridin) verschoben.

Die Kupplungsprodukte des Diveratryläthylens fallen als Disazokörper nicht in den Rahmen unserer Untersuchung.

Es war unsere Absicht gewesen, auch die Aethylenazofarbstoffe aus α,α-Di-(4-äthoxynaphthyl)-äthylen herzustellen und durch Vergleich mit den Farbstoffen aus Dianisyläthylen den Anellierungseffekt zu ermitteln.

Das α,α-Di-(4-äthoxynaphthyl)-äthylen wurde dargestellt nach der Methode von Y. Al Attar und R. Wizinger (29). 2 Mol α-Naphthol-

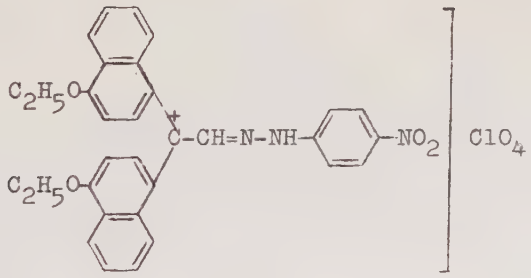
äther wurden in einem Gemisch von Eisessig und konz. Schwefelsäure bei 30-35° mit Bromacetal kondensiert. Aus dem so entstandenen α,α-Di-(4-äthoxynaphthyl)-β-bromäthan wurde in pyridinischer Lösung mit alkoholischem Alkali unter gutem Rühren und Erhitzen unter Rückfluss Bromwasserstoff abgespalten. Das Aethylen fiel in einer Ausbeute von über 80 % an. Es bildet nach dem Umkristallisieren aus Aethanol farblose Nadeln vom Smp. 95-96°:



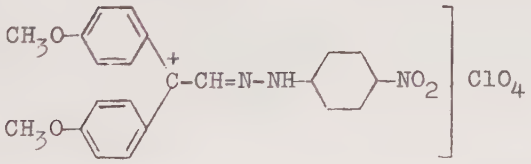
Das Diäthoxydiphaphthyläthylen löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv grünstichig blauer Halochromie. Die Farbe ändert sich aber rasch nach violett. Wir haben das Absorptionsspektrum in einem Gemisch von Eisessig/Schwefelsäure (2:1) untersucht. Die frisch bereitete Lösung zeigt im langwelligen Gebiet eine steile Absorptionsbande mit einem Hauptmaximum bei 635 mμ und einem etwas schwächeren Nebenmaximum bei 591 mμ. Bei 465 mμ liegt ein Minimum und bei 402 mμ ein weiteres Maximum. Die kurzwellige Bande ist scharf ausgeprägt, aber weniger hoch als die langwellige Bande. Dieses Kurvenbild bleibt nur kurze Zeit erhalten. Es tritt Verfärbung nach violett und schlussendlich nach grün ein. Das langwellige Maximum verschwindet und statt dessen tritt zwischendurch ein violettes Stadium ein mit einem Maximum bei 565 mμ. Dann verschwindet auch dieses und nach zwei Tagen beobachtet man im grünen Stadium ein Maximum bei 762 mμ. Ueber die Ursache dieser Farbänderung kann einstweilen nichts Bindendes ausgesagt werden. Auch beim Dianisyläthylen beobachten wir eine ähnliche Erscheinung. Es löst sich in Eisessig/Schwefelsäure zuerst orangerot, λmax 488 mμ. Ziemlich genau an der gleichen Stelle liegt das Maximum in konz. Schwefelsäure. Allmählich wird die Lösung olivegrün. Nach zwei Tagen ist eine sehr steile Bande mit λmax 675 mμ und eine zweite mit λmax 494 mμ vorhanden. Für unsere Untersuchung entscheidend ist der Befund, dass das vorliegende Methylcarbeniumsalz aus Dianisyläthylen mit λmax 488 mμ bei wesentlich kürzeren Wellen absorbiert als dasjenige aus Diäthoxydinaphthyläthylen mit λmax 635 mμ. Es ist daher zu erwarten, dass auch bei den Perchloraten der Azokörper aus letztgenantem Aethylen und auch bei den freien Aethylenazofarbstoffen selbst der bathochrome Effekt der Anellierung sich deutlich bemerkbar machen muss.

Wir begannen mit der Untersuchung der Einwirkung von Nitrophenylantidiazotat in Eisessig auf die Eisessiglösung des Diäthoxynaphthyläthylens. Das Gemisch wurde allmählich intensiv rot und nach einiger Zeit begann ein rotes Pulver sich abzuscheiden. Am darauffolgenden Tag wurde es abfiltriert. Es liess sich aus Dioxan umkristallisieren. Das mikrokristalline rote Pulver zeigte einen Smp. von 275°. In den üblichen neutralen Lösungsmitteln löste es sich rot bis blaustichig rot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war im ersten Augenblick intensiv violett, wurde aber dann rasch grün. Auf vorsichtigen Zusatz von etwas Wasser wurde sie wieder violett. Die Eisessiglösung wird bei Zusatz von Ueberchlorsäure ebenfalls violett. Die Lösung in Benzol hat im sichtbaren Gebiet eine gut ausgeprägte Bande, die nach längeren Wellen etwas steiler abfällt als nach kürzeren Wellen. Das Maximum liegt bei 510 mμ. Nahezu identisch ist der Kurvenverlauf in Eisessig, λmax 508 mμ. Die violette Lösung in überchlorsäurehaltigem Eisessig zeigt wiederum eine nach längeren Wellen etwas steiler abfallende Bande mit Maximum 557 mμ.

Wenn man berücksichtigt, dass der Aethylenazofarbstoff aus p-Nitrophenyldiazoniumsalz und Dianisyläthylen in Eisessig/Ueberchlorsäure sein Maximum bei 651 mμ besitzt, so leuchtet ein, dass unser Produkt nicht die erwartete Konstitution besitzen kann, denn ein Farbsalz der Konstitution



müsste unbedingt bei längeren Wellen absorbieren als das Farbsalz



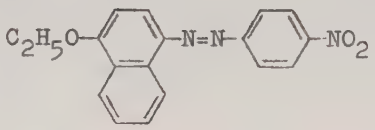
So ist es nicht überraschend, dass die Analysenzahlen nicht auf das ursprünglich erwartete Nitrophenylazodiäthoxydinaphthyläthylen $C_{32}H_{27}O_4N_3$ stimmt. Für dieses berechnen sich

C 74,36, H 5,26, O 8,12, N 12,37 %

gefunden wurden aber: C 67,30, H 4,50, O 14,90 N 12,60 %.

Aus den gefundenen Werten errechnet sich ziemlich genau die Brut-

toformel $C_{18}H_{15}O_3N_3$. Dies aber ist die Summenformel der Verbindung

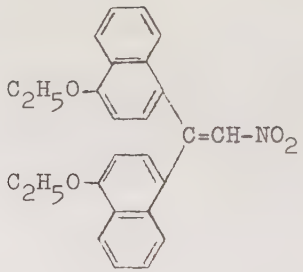


Die theoretischen Werte für diese Azofarbstoffe sind:

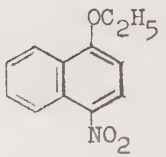
C 67,3 H 4,7 O 14,9 N 13,0 %

Mit Ausnahme des Stickstoffs, wo der gefundene Wert ein wenig unter der Fehlergrenze liegt, stimmen die Analysenwerte sehr gut. Wir müssen also annehmen, dass die Kupplung unmittelbar am Naphthalinring in p-Stellung zur Aethoxygruppe eingesetzt hat, unter Abspaltung der Seitenkette.

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangte kürzlich L. Bors (Privatmitteilung) bei seinen Versuchen, das Diäthoxydinaphthyläthylen mit Tetranitromethan in Pyridin zu nitrieren. Er erhielt zwar den erwarteten Nitroäthylenkörper



daneben aber auch in beachtlicher Menge das 4-Nitro-1-äthoxynaphthalin:



Dieses direkte Angreifen des Substituenten am Naphthalinkern hängt zusammen mit der bekannten Tatsache, dass α-Stellungen des Naphthalins besonders reaktionsfreudig sind.

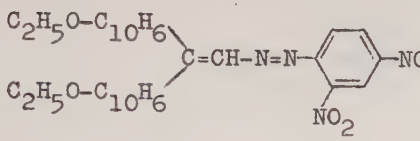
Die Aussicht, zu den Aethylenazofarbstoffen aus Diäthoxydinaphthyläthylen zu gelangen, war also gering.

Als wir Dinitrophenyldiazoniumsulfat in der üblichen Weise mit

α,α-Diäthoxynaphthyläthylen kuppelten, erhielten wir nach dem Umkristallisieren aus Dioxan/Wasser schwarzgrünglänzende Kristalle vom Smp. 191°, die sich in neutralen Lösungsmitteln und Eisessig karminrot, in Eisessig/Ueberchlorsäure intensiv rotviolett lösen. Die Analyse erbrachte kein deutbares Resultat. Gefunden wurde:

C 61,2 H 4,0 O 20,9 N 12,9 %

Für

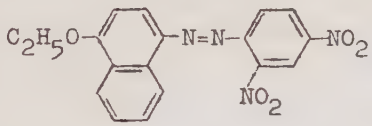


= $C_{32}H_{26}O_6N_4$

würden sich berechnen

C 68,3 H 4,7 O 17,1 N 10,0 %

und für den Naphthalinazokörper



= $C_{18}H_{14}O_5N_4$

C 59,07 H 3,86 O 21,86 N 15,21 %

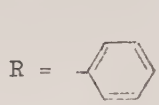
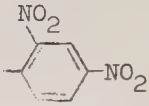
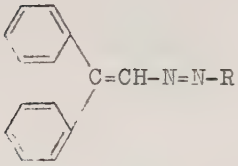
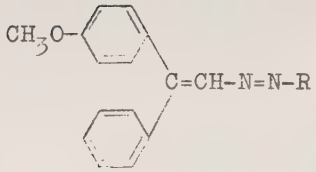
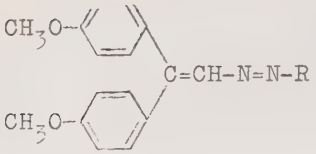
Wir haben noch andere Möglichkeiten durchgedacht, aber kein plausibles Formelbild finden können, für das die Analysenwerte auch in grober Annäherung gepasst hätten. Am nächsten liegt die Annahme, dass unser Produkt in der Hauptsache aus Dinitrophenylazoäthoxynaphthalin besteht, welches durch eine kohlenstoffreichere und stickstoffärmere Beimischung verunreinigt ist. Mit dieser Annahme im Einklang steht das Maximum 571 mμ der Eisessiglösung und das Maximum 557 mμ der Lösung in Eisessig/Ueberchlorsäure. Auf jeden Fall können wir mit Sicherheit behaupten, dass der erhoffte Aethylenazokörper nicht vorliegt.

So reizvoll es wäre, die Substitutionsreaktion des Diäthoxydinaphthyläthylens unter dem Gesichtspunkt der beginnenden Entlastung des aromatischen Charakters beim Naphthalin systematisch zu untersuchen, so erschien uns doch nicht angebracht, uns weiter mit diesem Gegenstand zu beschäftigen, weil dieses Ziel nicht zum Thema gehört.

Im folgenden wollen wir nun prüfen, ob sich aus unseren Messungen eindeutige Regeln über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe ableiten lassen. Wir beginnen mit der Besprechung der freien Aethylenazofarbstoffe, die wir in Gruppen des gleichen Aufbautypus einteilen.

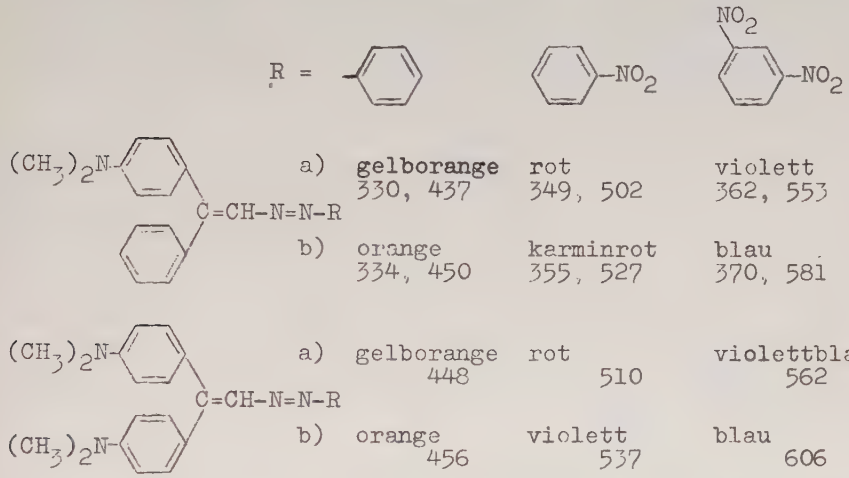
Wir stellen zunächst die Azokörper aus α,α-Diarylāthylenen zusammen: In der Diphenyläthylenreihe ist nur der Dinitrophenylazokörper gefasst worden; aus Anisylphenyläthylen und Dianisyläthylen wurden die Mononitro- und die Dinitrophenylazofarbstoffe gefasst, nicht aber die Kupplungsprodukte mit diazotiertem Anilin.

Betrachten wir zunächst diese drei unvollständigen Reihen. Die angegebenen Zahlen bedeuten wie üblich mμ, a) und b) bedeuten die Lösungen in Benzol und Pyridin.

	R = 		
	a) -	-	gelb, 331, Schulter bei ca. 420
	b) -	-	-
	a) -	gelb, 378	orange, 389, Sch. bei ca. 475
	b) -	gelb, 388	-
	a) -	orangegelb 429	orangegelb, 391 Sch. bei ca. 480
	b) -	gelborange 438	orangegelb, 406 flacher Abfall nach längeren Wellen

Während die Absorptionskurven der beiden Mononitrokörper ziemlich symmetrisch gebaut sind, weisen alle drei Dinitroazokörper auf dem absteigenden Ast der Absorptionsbande eine Schulter auf, von der ab die Kurve langsam nach längeren Wellen absinkt. Diese Schulter liegt beim Dinitrokörper aus Diphenyläthylen bei etwa 420 mμ, bei demjenigen aus Anisylphenyläthylen bei etwa 475 mμ und bei demjenigen aus Dianisyläthylen bei rund 480 mμ. Man darf wohl annahmen, dass dieser flache Abfall durch eine zweite längerwellige, wenn auch schwach ausgeprägte Bande verursacht wird. Ganz eindeutig tritt in Erscheinung, dass die Einführung von Methoxygruppen die Farbe vertieft. Wenn man die Schultern an den absteigenden Aesten der Absorptionsbanden der Dinitrokörper zugrunde legen darf, kann man sagen, dass die Dinitrokörper bei längeren Wellen absorbieren als die Mononitrokörper. Das Hauptmaximum des Dinitrophenylazodianisyläthylens liegt sowohl in der Benzol- wie in der Pyridinlösung bei kürzeren Wellen als beim Mononitrokörper.

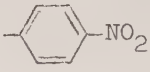
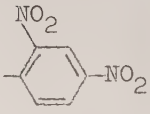
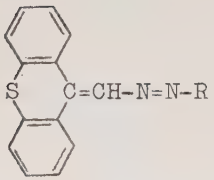
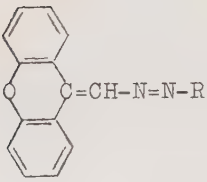
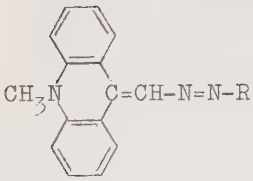
Eindeutigeren Verhältnissen begegnen wir bei den Aethylenazofarbstoffen aus Dimethylamino- und Bis-dimethylaminodiphenyläthylen. a) und b) bedeuten wiederum Lösung in Benzol und in Pyridin.



Sehr einprägsam tritt in Erscheinung, dass mit der Zahl der Auxochrome und mit der Zahl der Nitrogruppen die Farbtiefe zunimmt. Der bathochrome Effekt beim Uebergang von den beiden Phenylazokörpern zu den 4-Nitrophenylazokörpern ist deutlich stärker als beim Uebergang von den Mono- zu den Dinitroazokörpern. Die Werte in der Dimethylamindiphenyläthylenreihe sind 65 bzw. 51 mμ bei den Benzollösungen und 77 bzw. 54 mμ bei den Pyridinlörungen. In der Tetramethyldiaminodiphenyläthylenreihe sind die entsprechenden Werte 62 bzw. 52 mμ bei den Benzollösungen und 81 bzw. 69 mμ bei den Pyridinlösungen. Die bathochromen Effekte, welche beide Nitrogruppen zusammen hervorrufen, sind ausserordentlich hoch. Sie erreichen folgende Beträge: in der Monodimethylaminoreihe 116 (Benzol) bzw. 131 mμ (Pyridin) und in der Bis-dimethylaminoreihe 114 (Benzol) bzw. 150 mμ (Pyridin). Dem entsprechend sind auch die subjektiven Farbtöne sehr stark vertieft. Die Dinitroazokörper sind violett bis blau, was für Monoazofarbstoffe ungewöhnlich ist. Mit zunehmender Zahl und Stärke der Auxochrome und zunehmender Zahl der Nitrogruppen werden die Solvatochromie effekte immer auffallender. Bei den Nitroazokörpern aus Diphenyläthylen und Dianisyläthylen ist nur schwache Solvatochromie beobachtbar, desgleichen bei den Phenylazokörpern aus den beiden Aethylenen mit Dimethylaminogruppen. Bei den Mononitroazokörpern aus diesen beiden Aethylenen beobachten wir beim Uebergang von der Benzollösung zu der Pyridinlösung bathochrome Effekte von 25 und 27 mμ, bei den Dinitrokörpern von 28 und sogar 44 mμ. Die Azofarbstoffe aus Dimethylaminodiphenyläthylen besitzen im Gebiet über 320 mμ zwei Absorptionsbanden, diejenigen aus Tetramethyldiaminodiphenyläthylen dagegen nur eine. Die kurzwelligen Banden der ersten Reihe rücken bei der Einführung von Nitrogruppen ebenfalls nach längeren Wellen vor, aber ganz wesentlich schwächer als die langwelligen Banden. Das gleiche gilt für die

Solvatochromie, wo die Effekte für die kurzwelligen Banden 4 bis 8 mμ ausmachen, für die langwelligen aber 13 bis 28 mμ.

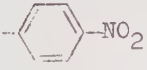
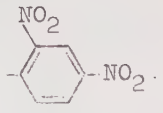
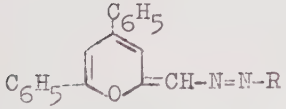
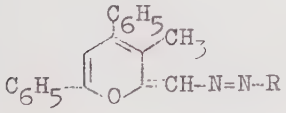
Den Azokörpern aus den Diaryläthylenen nahe verwandt sind die vom Methylenthioxanthen, Methylenxanthen und Methylen-N-methyldihydroacridin abgeleiteten Aethylenazokörper. Ueber die subjektiven Farbtöne und die langwelligen Maxima orientiert die folgende kleine Tabelle. a) und b) bedeuten wiederum Lösung in Benzol und Lösung in Pyridin.

	R =			
	a)	gelb 416	orangerot 472	rot 505
	b)	gelb 415	orangerot 477	karminrot 516
	a)	gelb 429	orange 466	karminrot 497
	b)	gelb 433	orangerot 474	karminrot 508
	a)	karminrot 516	blauviolett 576	violettblau 599
	b)	karminrot 528	blau 607	grünblau 598

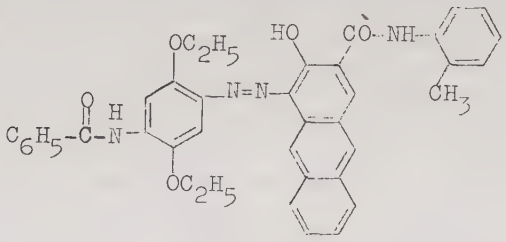
Die Absorptionsmaxima der Farbstoffe der Thioxanthenreihe und Xanthenreihe unterscheiden sich nicht wesentlich. Dagegen liegen die Maxima in der Acridinreihe bei wesentlich längeren Wellen. Dies ist fraglos auf den stärker basischen Charakter der CH_3-N - Gruppe zurückführen. Wiederum ist der bathochrome Effekt beim Uebergang von den Phenylazokörpern zu den 4-Nitrophenylazokörpern grösser als der Uebergang von den letzteren zu den Dinitrophenylazokörpern. In der Thioxanthenreihe bewegen sich die subjektiven Farbtöne zwischen gelb und karminrot, ebenso in der Xanthenreihe. Wensentlich grösser sind die Farbunterschiede in der Acridinreihe, wo sie in den Benzol- und Pyridinlösungen von karminrot bis grünstichig blau reichen. Dabei ist der bathochrome Effekt in mμ ausgedrückt in allen drei Reihen nicht sehr verschieden. Er bewegt sich bei der Einführung von zwei Nitrogruppen in der Grössenordnung von annähernd 70 bis 100 mμ. Er ist

sogar geringer als in der Reihe der beiden Aethylene mit Dimethylaminogruppen, wo er rund 115 bis rund 150 mμ ausmacht. Dass in der Acridinreihe die subjektiven Farben viel stärker variieren, hängt damit zusammen, dass die Verschiebung einer Bande im Gebiet zwischen rund 520 bis 600 mμ viel mehr Uebergangstöne erzeugt als die Verschiebung im Gebiet zwischen 400 und 520 mμ, wo das durchgelassene Licht sich nur von gelb bis blaustichig rot ändert. Wie in den vorhergehenden Reihen gilt auch hier, dass die Solvatochromieeffekte mit der Einführung von Nitrogruppen zunehmen und ebenso mit zunehmendem basischem Charakter des Auxochroms. Besonders eindrucksvoll ist die Solvatochromie des Nitrophenyl- und Dinitrophenylazofarbstoffs der Acridinreihe. Der Mononitrokörper löst sich rot in Aether, blauviolett in Benzol und blau in Pyridin. Etwas näher untersucht haben wir die Solvatochromie des Dinitrophenylazokörpers. Die Farbtöne variieren hier zwischen rotviolett in Aether und Ligroin über violett nach blau und grünblau in Pyridin bis schliesslich nach blaugrün in Pyridin + 10 % Wasser. Die Absorptionsmaxima wandern von 578 mμ in Ligroin bis nach 610 mμ in wasserhaltigem Pyridin. Die Maxima der Benzol- und der Pyridinlösung liegen nahezu auf der gleichen Wellenlänge, doch absorbiert die Benzollösung im kurzwelligen Gebiet wesentlich weniger stark als die Pyridinlösung. Der Mononitrokörper zeigt beim Uebergang von der Benzollösung zu der Pyridinlösung einen starken bathochromen Effekt von +28 mμ, so dass das Maximum des Mononitrokörpers in Pyridin bei etwas längeren Wellen liegt als dasjenige des Dinitrokörpers (604 gegenüber 598 mμ). Daraus darf man nicht den Schluss ziehen, dass die zweite Nitrogruppe hypsochrom wirkt, denn in den Benzollösungen kommt der bathochrome Effekt der zweiten Nitrogruppe sehr klar zum Ausdruck (+23 mμ).

Betrachten wir nunmehr die Aethylenazofarbstoffe aus Pyryliumsalzen, und zwar zunächst diejenigen aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz und aus 2,3-Dimethyl-4,6-diphenylpyryliumsalz. Es erscheint nicht ganz ausgeschlossen, dass die 3-ständige Methylgruppe durch einen sterischen Effekt den Absorptionsverlauf beeinflussen könnte, etwa wenn die Farbstoffe in der cis-azo-Form vorliegen sollten. Dieses ist aber offensichtlich nicht der Fall, denn die Unterschiede in der Lage der Maxima und auch in den subjektiven Farbtönen sind nur gering:

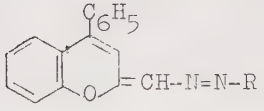
		R =		
	a)	orangerot ca. 495	rotviolett 536	grün 579
	b)	rot 504	blau 575	grün 619
	a)	orangerot ca. 495	rotviolett 544	olivgrün 583
	b)	rot 509	violettblau 573	grün 616

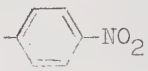
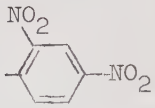
Die Maxima der beiden Phenylazokörper in benzolischer Lösung sind nicht exakt anzugeben, da die langwelligen Banden sehr flache Gipfel zeigen. Eindeutig ausgeprägt sind die Maxima der Pyridinlösungen. Auffallend ist die grosse Farbtiefe der nitrogruppenhaltigen Farbstoffe. Die Dinitrokörper sind durchweg grün, eine Farbtiefe, die bisher bei Monoazofarbstoffen nur in wenigen Ausnahmefällen beobachtet worden ist, wie etwa beim Kupplungsprodukt von Echtblau-BB-Salz mit Naphtol AS-GR:



Dem gegenüber sind unsere neuen grünen Aethylenazofarbstoffe relativ einfach zusammengesetzt. Wir dürfen also unsere Methylenpyrane als besonders stark bathochrom wirkende passive Komponenten ansprechen. Beachtenswert sind wiederum die sehr starken Solvatochromieeffekte.

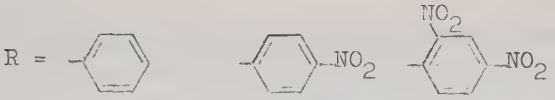
Die Aethylenazokörper aus 2-Methyl-4-phenylbenzopyryliumsalz geben uns die Möglichkeit, den Einfluss des Ersatzes der 6-ständigen Phenylgruppe durch einen in 5,6-Stellung anellierten Benzolring zu erfassen:

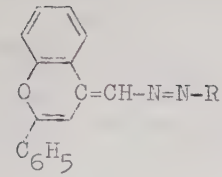


R =			
a)	gelborange 429	orangerot 477	karminrot 514
b)	orange 434	rot 497	rotviolett 537

Farbtheoretisch sehr interessant ist die Tatsache, dass der anellierte Benzolring ganz eindeutig schwächer bathochrom wirkt als die 6-ständige Phenylgruppe.

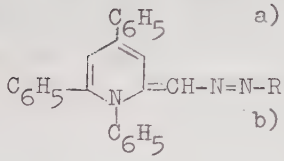
Bei den isomeren Aethylenazokörpern aus 4-Methyl-2-phenylbenzopyryliumsalz absorbiert der Grundkörper aus diazotiertem Anilin nicht sehr verschieden von demjenigen aus 2-Methyl-4-phenylbenzopyryliumsalz. Dagegen spricht das System auf Nitrogruppen viel stärker an, so dass wir bei den Dinitrokörpern in Pyridin wieder bis blau kommen. Der bathochrome Effekt der beiden Nitrogruppen zusammen macht hier rund 150 bis 170 mμ aus.





a)	orangegelb 427	rot 493	olivgrün ca. 580 (flache Bande)
b)	orange 441	karminrot 518	blau 613

Schliesslich wollen wir noch den Azokörper aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz den entsprechenden N-Phenylpyridinazofarbstoffen gegenüberstellen, welche aus dem Pyryloazokörper durch Erhitzen mit Anilin zugänglich sind:

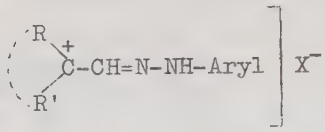


a)	rotorange ca. 520	violettblau 580	grün 611
b)	rotorange 520	blau 623	blaugrün 617

Die Absorptionskurven des Phenylazokörpers in Benzol und Pyridin zeigen eine grosse Aehnlichkeit mit denjenigen des entsprechenden Pyryloazofarbstoffs, nur dass sie um rund 35 mμ nach längeren Wellen verschoben sind. Vom kurzwelligen Gebiet her steigen die Absorptionsbanden steil an zu einem Maximum bei 457 mμ bzw. 463 mμ. Bei rund 500 mμ machen beide Kurven einen Knick und fallen dann wesentlich langsamer ab. Fraglos verbirgt sich in diesen langsam abfallenden Kurventeilen eine längerwellige Absorptionsbande; deshalb lässt sich die Lage des Maximums keineswegs genau abschätzen. Die nitrogruppenhaltigen Farbstoffe sind dann wieder normal. Die Farbtöne sind durchweg tiefer als bei den analogen Pyryloazofarbstoffen. Besonders deutlich ist dies bei den Mononitrokörpern der Fall. Auch in dieser Reihe sind die Dinitrokörper grün. Am meisten Aehnlichkeit hat die Pyridinreihe mit der Acridinreihe. Dies gilt im besonderen auch für die Solvatochromieerscheinungen. So liegt das Maximum der Mononitroverbindung in Pyridin bei 623 mμ, in Benzol aber nur bei 580 mμ. Der Dinitrokörper hat in Benzol λmax 611 mμ, in Pyridin 617 mμ. Genau wie in der Acridinreihe ist der Solvatochromieeffekt beim Dinitrokörper ganz wesentlich geringer als beim Mononitrokörper. Daher kommt es, dass in den beiden Reihen die Pyridinlösungen der Dinitrokörper etwas kürzerwelligere Maxima aufweisen als die Mononitrokörper.

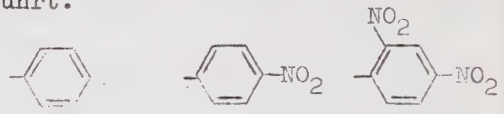
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei unseren Azofarbstoffen, vor allem bei denjenigen aus Nitranilin und Dinitranilin, ungewöhnlich tiefe Farben angetroffen werden, wie man sie bisher bei den Monoazofarbstoffen aus den gleichen aktiven Komponenten noch nicht angetroffen hat.

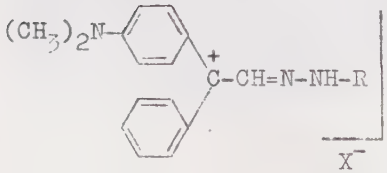
Wie bereits im zusammenfassenden Kapitel über die vor unserer Untersuchung bekannten Aethylenazofarbstoffe dargelegt wurde, bilden die stärker basischen Aethylenazofarbstoffe mit Säuren Additionsprodukte, welche als Arylaminoazomethincarbeniumfarbsalze aufzufassen sind im Sinne des Formelbildes:



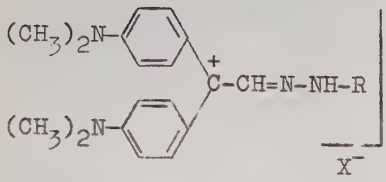
Während in den freien Aethylenazofarbstoffen die Nitrogruppen bathochrom wirken, wirken sie in den Farbsalzen hypsochrom. Cyriax hat bereits ausführlich darauf hingewiesen, dass dieser entgegengesetzte Effekt sich daher erklärt, dass in den freien Azokörpern die Nitrogruppen den Chromophor verstärken, während sie in den Farbsalzen das Phenylaminoauxochrom abschwächen. Cyriax musste sich damals naturgemäss auf diese grobe qualitative Aussage beschränken. Wir wollen nun versuchen, aufgrund unserer Messungen wenigstens halbquantitive Regeln abzuleiten. Wir werden uns dabei auf die Aethylenazofarbstoffe beschränken, aus denen eindeutig einsäurige Salze zu erhalten waren. Die Aethylenazofarbstoffe aus den schwach basischen Komponenten Diphenyläthylen, Anisylphenyläthylen und Dianisyläthylen geben zwar mit konz. Schwefelsäure Halochromieerscheinungen, doch ist nicht erwiesen, dass in diesen tieffarbigen Lösungen nur einsäurige Salze vorliegen. Es ist mit der Möglichkeit zu rechnen, dass doppelte Protonierung, sowohl an die Azogruppe wie an die Aethylendoppelbindung, stattfindet. Auf jeden Fall können keine sicheren Aussagen gemacht werden. Löst man diese schwach basischen Aethylenazofarbstoffe statt in konz. Schwefelsäure in Eisessig und gibt Schwefelsäure oder Ueberchlorsäure zu, so ändern die Lösungen sehr rasch ihre Farbe unter Bildung sehr langwelliger Absorptionsbanden. Es müssen also zunächst noch undurchsichtige Reaktionen eintreten. Wir wollen unsere Farbsalze zu den gleichen Gruppen zusammenfassen wie soeben die freien Aethylenazofarbstoffe.

Zunächst betrachten wir die Farbsalze der Azokörper aus Dimethylamino- und Tetramethyldiaminodiphenyläthylen. Die Messungen wurden stets in Eisessig durchgeführt.





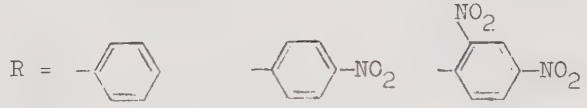
blaugrün	blau	rotviolett
634	587 (620)	532

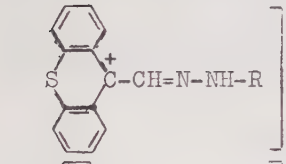


blau 596	blau 581	violett 528

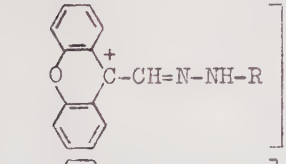
Die Absorptionsbande des Farbsalzes aus p-Nitrophenylazodimethylaminodiphenyläthylen weist ein Hauptmaximum bei 587 mμ auf und eine Schulter bei 620 mμ. Die hypsochrome Wirkung der Nitrogruppen ist sehr beachtlich. Dabei wirkt die zweite Nitrogruppe (in o-Stellung) stärker hypsochrom als die erste. Bei den freien Aethylenazofarbstoffen war das Umgekehrte der Fall. Die Farbsalze aus Tetramethyldiaminodiphenyläthylen absorbieren bei kürzeren Wellen als diejenigen aus Dimethylaminodiphenyläthylen. Wir haben es hier mit dem hypsochromen Einfluss des dritten Auxochroms zu tun, ähnlich wie beim Uebergang von Malachitgrün zu Kristallviolett. Der hypsochrome Einfluss beider Nitrogruppen zusammengenommen macht in der Monodimethylaminoreihe -102 mμ aus, in der Bis-dimethylaminoreihe nur -68 mμ.

Es folgen nun die Farbsalze der Thioxanthen-, Xanthen- und N-Methylacridinreihe:

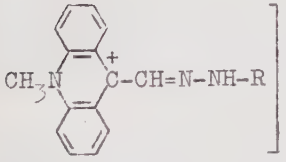




grün 657	blau 648	blauviolett 579



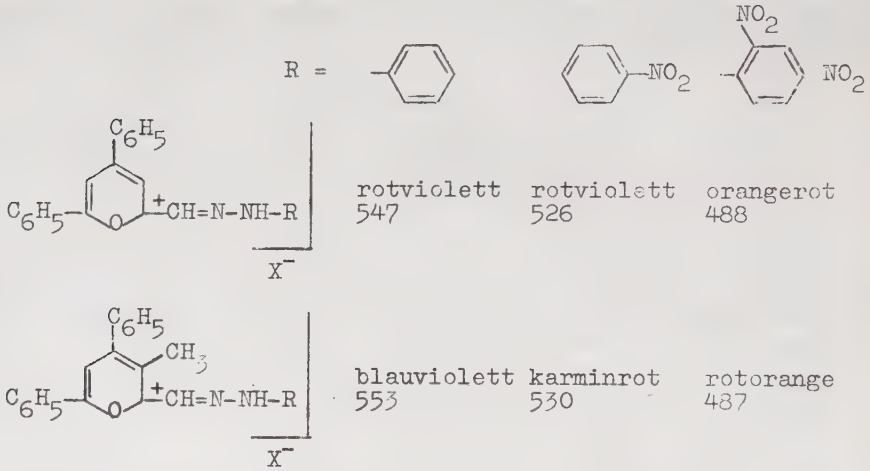
blau 586 (374)	blau 588 (385)	rotviolett 549 (392)



blaugrün 582	rotviolett 541	rotviolett 555

Diese Gruppe bringt zwei kleine Ueberraschungen. In der Xanthenreihe zeigen das Phenylaminosalz und das Nitrophenylaminosalz das Hauptmaximum nahezu an der gleichen Stelle. Doch besteht ein deutlicher Unterschied in der Lage der kurzwelligen Maxima. In der Acridinreihe liegt das Maximum des Farbsalzes mit zwei Nitrogruppen bei längeren Wellen (+ 14 mμ) als denjenigen mit nur einer Nitrogruppe. Trotz dieser beiden Phänomene, für die wir einstweilen noch keine Erklärung haben, bleibt die gleiche Gesetzmässigkeit bestehen wie in der vorigen Reihe. Die Nitrogruppen wirken stark hypsochrom. Dabei ist die hypsochrome Wirkung der beiden Nitrogruppen zusammengenommen in der Thioxanthyliumreihe -78 mμ, in der Xanthyliumreihe -37 mμ und in der Acridinreihe -27 mμ. Bemerkenswert ist die ungewöhnliche Farbtiefe der Thioxanthyliumsalze. Dieses Phänomen ist auch schon bei einigen anderen Thioxanthyliumfarbstoffen beobachtet worden. Es müsste einmal in grossem Zusammenhang untersucht werden. Es handelt sich keinesfalls um ein spezielles Problem bei Aethylenazofarbstoffen.

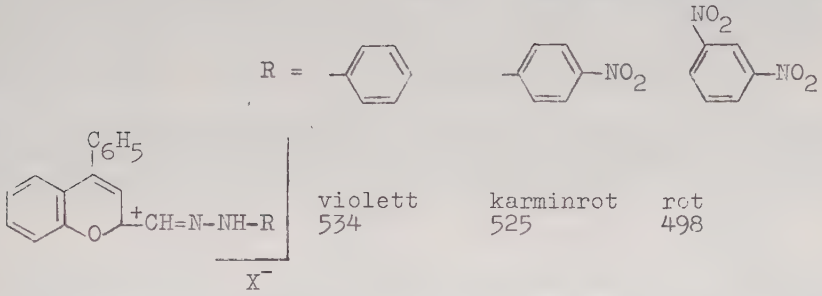
Bei der Besprechung der Farbstoffe aus Pyryliumsalzen greifen wir wie bei den freien Aethylenazofarbstoffen zunächst die Produkte aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz und aus 2,3-Dimethyl-4,6-diphenylpyryliumsalz heraus:



Wie es von vorneherein wahrscheinlich war, sind die Absorptionsverhältnisse in beiden Reihen einander sehr ähnlich. Die durch die beiden Nitrogruppen hervorgerufenen hypsochromen Effekte betragen -59 und -66 mμ. Abermals ist der Uebergang vom Mono- zum Dinitrokörper von einem stärkeren hypsochromen Effekt begleitet als der Uebergang vom Grundkörper zum Mononitrokörper.

Beim Vergleich der Aethylenazofarbstoffe aus 2-Methyl-4-phenylbenzopyryliumsalz mit demjenigen aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz hatte sich ergeben, dass der anellierte 6-ständige Phenylrest wesentlich stärker bathochrom wirkt als der in 5,6-Stellung anellierte Benzolring. Die bathochromen Effekte lagen bei

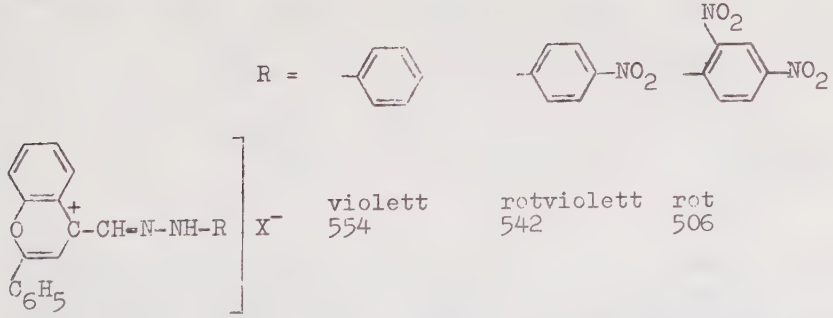
den Pyridinlösungen der freien Azokörper in der Grössenordnung von 70 bis 80 mμ. Bei den Farbsalzen aber sind die Unterschiede nur gering.



	violett	karminrot	rot
	534	525	498

Bei den Farbsalzen ohne Auxochrom ist gegenüber denjenigen aus Methyldiphenylpyryliumsalz sogar ein mässiger hypsochromer Effekt zu verzeichnen (534 gegenüber 547 mμ). Die beiden Farbsalze mit einer Nitrogruppe haben nahezu das gleiche Maximum (525 und 526 mμ). Bei den Farbsalzen mit zwei Nitrogruppen kehren sich die Verhältnisse um. Dasjenige aus Phenylbenzopyryliumsalz absorbiert bei etwas längeren Wellen als dasjenige aus Diphenylpyryliumsalz (nämlich 498 gegenüber 488 mμ). Die vereinigte hypsochrome Wirkung der beiden Nitrogruppen beträgt in der Diphenylpyryliumreihe -59 mμ und in der Phenylbenzopyryliumreihe -36 mμ. Wir können die Beziehungen folgendermassen zusammenfassen: Das Farbsalz aus diazotiertem Anilin und 2-Methyl-4-phenylbenzopyryliumsalz absorbiert bei etwas kürzeren Wellen als dasjenige aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz, spricht aber auf Nitrogruppen weniger hypsochrom an als das letztere.

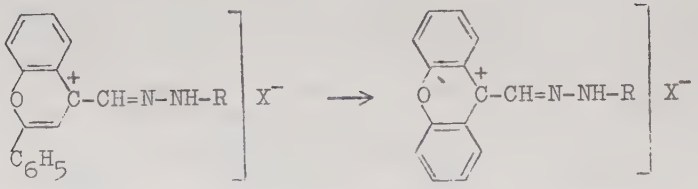
Bei den Farbsalzen aus 4-Methyl-2-phenyl-5,6-benzopyryliumsalz beobachten wir die folgenden Farbtöne und Maxima:



	violett	rotviolett	rot
	554	542	506

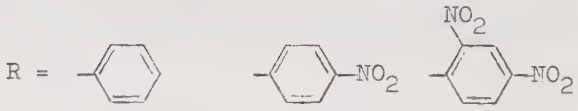
Diese Reihe ist etwas tiefer farbig als die isomere mit α-ständiger Seitenkette und γ-ständiger Phenylgruppe. Die beiden Nitrogruppen rufen zusammen einen bathochromen Effekt von -48 mμ hervor. Wie es die Regel ist, ist hier auch die hypsochrome Wirkung der zweiten Nitrogruppe stärker als die der ersten.

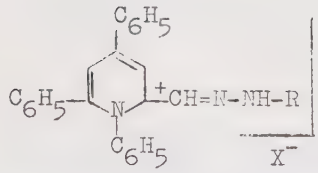
Denken wir uns in den eben besprochenen 2-Phenyl-5,6-benzopyryliumsalzen die Phenylgruppe entfernt und durch einen in 2,3-Stellung anellierten Benzolring ersetzt, so gelangen wir zu den Farbsalzen der Xanthyliumreihe.



Beim Vergleich der beiden Reihen stellen wir fest, dass die Xanthyliumsalze bei längeren Wellen absorbieren als die 2-Phenylbenzopyryliumsalze, nämlich bei 586, 588 und 549 mμ gegenüber 554, 542 und 506 mμ. Bei den freien Aethylenazofarbstoffen war das Umgekehrte der Fall, Hier lagen die Absorptionsmaxima bei der Phenylbenzopyryloreihe bei 441, 518 und 613 mμ (in Pyridin) und bei der Xanthyloreihe bei 433, 476 und 508 mμ (in Pyridin). Das eine Mal wirkt also der Ersatz der Phenylgruppe durch einen anellierten Benzolring bathochrom und das andere Mal hypsochrom. Das hier auftauchende Problem sollte systematisch untersucht werden, wobei auch die analogen Stickstoff- und Schwefelheterocyclen einbezogen werden sollten. Dieses Problem dürfte in der Chemie der Methinfarbstoffe weitreichende Bedeutung haben.

Nun müssen noch die Farbsalze mit dem 1,4,6-Triphenylpyridiniumring, die, wie wir sahen, aus den analogen Pyryliumsalzen durch Umsatz mit Anilin erhältlich sind, betrachtet werden:



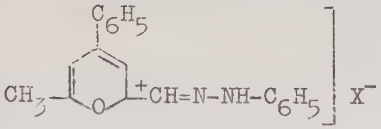


gelborange	gelborange	gelb
454	446	425

Und zwar sehen wir auch hier, dass der hypsochrome Effekt bei der Einführung der zweiten Nitrogruppe wesentlich stärker ist als bei der Einführung der ersten, aber die hypsochrome Verschiebung im ganzen gering. Sie macht für die beiden Gruppen zusammen nur -29 mμ aus. In der gleichen Grössenordnung ist die hypsochrome Wirkung in der Reihe der Acridiniumsalze mit -27 mμ. Bei den Farbsalzen mit dem 4-Phenyl-5,6-benzopyryliumkation, dem Xanthyliumkation und dem 2-Phenyl-5,6-benzopyryliumkation sind die entsprechenden Werte 36, 37 und 48 mμ. Etwas höhere Werte stellen wir fest bei den Farbsalzen mit dem 4,6-Diphenylpyrylium-,

dem 3-Methyl-4,6-diphenylpyrylium-, dem Tetramethyldiaminodiphenylcarbenium- und dem Thioxanthyliumkation, nämlich 59, 66, 68 und 78 mμ. Den stärksten Wert zeigen die Farbsalze mit dem Monodimethylaminodiphenylcarbeniumkation, nämlich 102 mμ. Dieser Befund zwingt uns zu dem Schluss, dass die schwächer basischen, d.h. die elektronenärmeren Systeme stärker auf die Einführung von Nitrogruppen in die Phenylaminogruppen ansprechen als die stark basischen. Dies ist farbtheoretisch durchaus möglich.

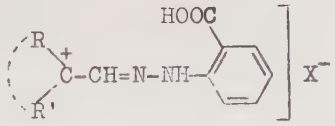
Weiter oben wurde mitgeteilt, dass wir versucht hatten, 2,6-Dimethyl-4-phenylpyrylium-perchlorat mit Diazoniumsalzen zu kuppeln. Wir konnten jedoch nur das 1:1-Kupplungsprodukt aus diazotiertem Anilin fassen:

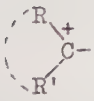


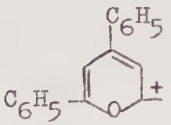
in Eisessig karminrot
λmax 516 mμ

Der analoge Farbstoff aus diazotiertem Anilin und 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz löst sich in Eisessig rotviolett mit λmax 547 mμ. Der Ersatz der 6-ständigen Phenylgruppe durch eine Methylgruppe hat einen hypsochromen Effekt von 31 mμ zur Folge.

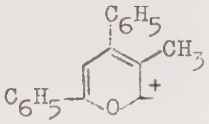
Zum Schluss seien noch die Kupplungsprodukte der diazotierten Anthranilsäure mit den vier Pyryliumsalzen und das Umsetzungsprodukt des Farbsalzes aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz mit Anilin besprochen. Zunächst seien die Farbsalze selbst angeführt. Die Angaben beziehen sich wie üblich auf die Lösungen in Eisessig. In Klammern sind die Maxima der Farbsalze ohne Carboxygruppe angegeben.

Allgemeiner Typus 

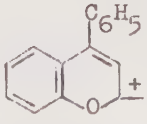




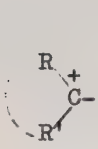
violettrot
526 (547)

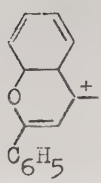


rotviolett
531 (553)

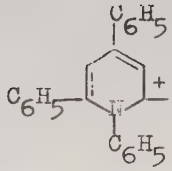


karminrot
526 (534)





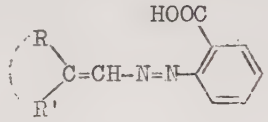
violett
555 (554)

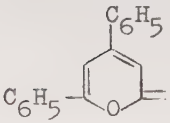


gelb
433 (454)

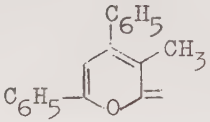
Wir sehen, dass die Carboxylgruppe als elektronenbindender Substituent, der die Auxochromwirkung der Phenylaminogruppe schwächt, erwartungsgemäss hypsochrom wirkt. Lediglich das Farbsalz aus 4-Methyl-2-phenyl-benzopyryliumsalz macht eine Ausnahme. Hier ist der hypsochrome Effekt nicht festzustellen. Die übrigen Farbsalze entsprechen den Regeln.

Auch bei den Pyridinlösungen der freien Aethylenazokörper finden wir die bisherigen Erfahrungen bestätigt. Die Carbonylgruppe als elektronenbindende Gruppe verstärkt den Chromophor und vertieft damit die Farbe. Zum Vergleich sind wiederum die Maxima der unsubstituierten Aethylenazokörper in Klammern angegeben.

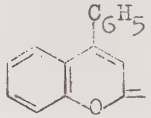
Allgemeiner Typus 



blauviolett
564 (504)

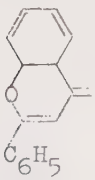


violettblau
575 (509

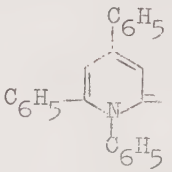


orangerot
468 (474)

"



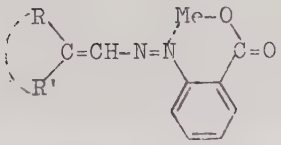
karminrot
488 (441)



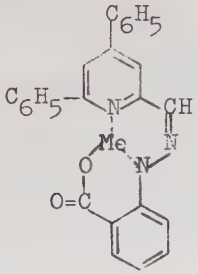
rotviolett
522 (463)

Die Farbstoffe aus Anthranilsäure hatten wir ursprünglich dargestellt nicht im Hinblick auf die Ermittlung des Substituenteneffektes sondern in der Absicht, die Komplexbildungsfähigkeit zu untersuchen.

Wir erwarteten, dass Komplexe des folgenden Typus sich bilden würden:



Bei den Pyridinfarbstoffen, welche sich durch Umsatz mit Ammoniak aus dem Kupplungsprodukt von Anthranilsäure mit 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz bilden, müssten bicyclische Komplexe zu erwarten sein der Konstitution:



Vorversuche ergaben, dass tatsächlich Komplexbildung eintritt. Die weitere Verfolgung dieses reizvollen Problems hätte uns aber von unserer Hauptaufgabe weggeführt. Diese Beobachtung sei jedoch als Anregung für eine künftige Fortführung dieser Arbeit mitgeteilt.

Allgemeine Bemerkungen

Schmelzpunkt: Die Schmelzpunkte (bzw. Zersetzungspunkte) wurden auf einer elektrischen Mikroschmelzpunktsbestimmungs-Einrichtung ROTAX gemessen. Die Zersetzungspunkte von Farbstoffperchloraten beim Erhitzen sind abhängig von der Menge, der Geschwindigkeit des Erhitzens und von der Art des Schmelzpunktsapparates. Die angegebenen Zersetzungspunkte sind daher in den meisten Fällen nicht mit Sicherheit reproduzierbar, und es ist darauf zu verzichten, die angegebenen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte als zuverlässige Konstante für das betreffende Salz anzusehen.

Spektraluntersuchungen: Die Spektren wurden auf einem registrierenden Vergleichsspektrophotometer BECKMAN DK-2 von Frl. H. Seiler aufgenommen, der an dieser Stelle dafür bestens gedankt sei.

Analysen: Die Analysen wurden in den Mikroanalytischen Abteilungen der CIBA Aktiengesellschaft und SANDOZ AG. durchgeführt.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien

Diazoniumsalze

a) Festes Phenyldiazoniumchlorid
(Nach L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 1956)

Phenyldiazoniumsalz: 1,3 g (1/100 Mol) Anilinchlorhydrat werden in 10 ccm Eisessig gelöst und dann wird unter Kühlung (Temperatur nicht über 12°) auf einmal 1,29 g (1/100 Mol) frisch destilliertes Amylnitrit (Salpetrigesäure-isoamylester) zugegeben. Das Anilinsalz verschwindet rasch. Nach Beendigung der Diazotierung fügt man viel Aether hinzu, worauf sich ein Niederschlag von Diazoniumsalz bildet. Es wird vorsichtig abfiltriert, mit etwas Aether nachgewaschen und noch ätherfeucht in Eisessig gelöst.

b) Nitrophenylantidiazotat
(Nach L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 1956, S. 251)

14 g (1/10 Mol) p-Nitranilin werden in der Hitze in 60 ccm Salzsäure (30 ccm konz. + 30 ccm Wasser) gelöst. Die Lösung giesst man auf Eis. Man diazotiert nun bei 5-10° mit der Lösung von 8 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser, die man unter kräftigem Rühren auf einmal hinzufügt, und lässt, nachdem man sich von der Vollendung der Reaktion überzeugt hat, die Diazoniumsalzlösung unter Umrühren in 400 ccm auf 40-50° erwärmte etwa 4n-Natronlauge einfliessen. Während des Erkaltens kommt das anti-Diazotat in schönen goldgelben Blättchen zur Abscheidung. Nach mehrstündigem Stehen saugt man das Salz ab und wäscht es mit gesättigter Kochsalzlösung. Ausbeute nach dem Trocknen auf Ton: 20 g.

c) 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsulfat
(Nach K.H. Meyer, Ber.dtsch.Chem.Ges. 52, 1472 (1919))

Zu einem abgekühlten Gemisch von 3 g 2,4-Dinitranilin, 20 ccm Eisessig und 2 ccm konz. Schwefelsäure wird unter Rühren tropfenweise Amylnitrit zugegeben bis völlige Lösung eintritt und die Farbe nach hellgelb umgeschlagen hat. Auf Zusatz von Aether fällt das Diazoniumsalz als braunes Oel aus. Es wird einige Male mit Aether behandelt und dann in Eisessig gelöst. Das Gesamtvolumen der Lösung wird gemessen und der berechnete Teil zur Kupplung verwendet.

Pyryliumsalze

a) 2-Methyl-4,6-diphenylpyrylium-sulfoacetat
(Nach Diss. E. Jacobi, Universität Zürich 1943)

Gegenüber der zuerst von W. Schneider [Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 2289 (1921)] angegebenen Vorschrift sind im folgenden einige Vorsichtsmassregeln angewandt worden, die unbedingt beachtet werden müssen, um eine gute Ausbeute zu erzielen.

Zu 100 ccm Essigsäureanhydrid werden unter Eiskühlung rasch in vier Portionen 30 ccm Schwefelsäure (100-proz.) zugeschüttet (die gewöhnliche Schwefelsäure ist nicht brauchbar; sie muss durch Oleumzusatz auf genau 100 % gebracht werden). Durch Schütteln sorgt man dafür, dass die Temperatur nicht über 60° steigt. Dann wird das Gemisch in einem Rundkolben so lange im Sandbad erhitzt, bis es unter Bläschenbildung zu reagieren anfängt (zwischen 60 und 70°). Der Kolben wird vom Sandbad weggenommen und erst wieder erhitzt, wenn die Reaktion aufhört. Man erhitzt so zwei bis drei Stunden ohne die Temperatur über 80° steigen zu lassen. Nach Abkühlen auf 30° werden noch 10-20 ccm Essigsäureanhydrid zugesetzt und dann 30 ccm Acetophenon. Schliesslich wird das Flüssigkeitsgemisch noch 24 Stunden unterbrochen im Sandbad auf 44-50° erwärmt. Nun wird das gleiche Volumen Alkohol zugegeben und mit ca. einem Viertel des Gesamtvolumens Aether überschüttet. Der Kristallbrei wird nach 12 Stunden abgesaugt und mit ätherhaltigem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 50-60 %. - Das Rohprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert. Gelbes Pulver, Smp. 204°. λmax 338, 372 mμ (in Eisessig).

b) 2-Methyl-4-phenylbenzopyrylium-perchlorat
(Nach Diss. H. Kling, Basel 1960)

1. 2-Methylchromon
(Analog dem 2-Aethylchromon, Org.Synth.Coll., Vol. 3, S. 387)

12 g Natrium werden in 100 ccm Xylol pulverisiert. Das Xylol wird dann abdekantiert und mit Aether so gut wie möglich ausgewaschen. Das Natriumpulver wird mit Aether bedeckt. Daraufhin wird unter Rühren und guter Kühlung langsam ein Gemisch von 30 g o-Oxyacetophenon und 54 g Essigester zugetropft. Es bildet sich ein feiner gelber Niederschlag. Nach beendeter Zugabe und nachdem die Reaktion aufgehört hat, wird noch eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles Natrium verbraucht ist. Die Reaktionslösung wird unter Rühren auf 180 g Eis gegossen. Zur entstandenen Lösung wird langsam ein Gemisch von 50 g Eisessig in 170 ccm Wasser zugefügt. Es entsteht ein schmutziges gelbes Oel, das nach langem Rühren fest wird. Es wird abgenutscht und aus Alkohol umkristallisiert. Das o-Oxybenzoylaceton kristallisiert in Blättchen aus. Smp. 88°. Ausbeute 21 g.

20 g o-Oxybenzoylaceton werden in 75 ccm heissem Eisessig gelöst. Die Lösung wird mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt und 30 Minuten unter Rückfluss destilliert. Anschliessend wird der Eisessig und die Salzsäure am Vakuum verdampft. Beim Abkühlen des Rück-

stands wird das Methylchromon erhalten. Es wird aus einem Gemisch Benzol/Ligroin (1:1) umkristallisiert. Feine weisse Nadeln. Smp. 70-71°. Fast quantitative Ausbeute.

2. 2-Methyl-4-phenylbenzopyrylium-perchlorat

Zu 1,95 g Magnesium, die mit 20 ccm Aether überschichtet sind, tropft man langsam ein Gemisch von 12,6 g Brombenzol und 45 ccm abs. Aether zu. Anschliessend wird erhitzt, bis das Magnesium fast vollkommen verbraucht ist. Dann gibt man 6,4 g Methylchromon in 60 ccm Benzol tropfenweise unter Rühren hinzu. Die Lösung wird dabei braunrot. Es wird noch eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht. Zum gut gekühlten Reaktionsgemisch lässt man unter Rühren ca. 150 ccm halbkonz. Ammoniumchloridlösung zufliessen. In der wässrigen Phase bildet sich ein gelblicher Niederschlag, der sich beim Zugeben von Wasser fast ganz löst. Die ätherisch/benzolische Schicht wird von der wässrigen Phase abgetrennt und unter Kühlung tropfenweise mit etwas mehr als der berechneten Menge Perchlorsäure (70-proz.) versetzt. Die Lösung wird dabei rot. Ein öliger Niederschlag fällt aus, der schon nach kurzer Zeit fest und kristallin wird. - Nach dem Abfiltrieren kristallisiert man aus Eisessig um. Ausbeute 7,8 g. Rötliche Prismen. Smp. 145-146°. λmax 330 mμ (in Eisessig).

c) 2-Phenyl-4-methylbenzopyryliumsalz
(Nach Diss. W. Haldemann, Basel 1956)

Zunächst wird aus 1 g Magnesium in 10 ccm Aether und 5,8 g Methyljodid in 20 ccm abs. Aether eine Lösung von Methylmagnesiumjodid dargestellt. Nach dem Abklingen der Reaktion werden langsam 20 ccm Aether abdestilliert. Dann lässt man tropfenweise eine Lösung von 4,5 g Flavon in 30 ccm Benzol zufliessen. Es entsteht eine hellgelbe Lösung. Nach der Zugabe des Flavons wird eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wird vom Magnesiumrückstand abdekantiert und dann vorsichtig mit wässrigem Ammoniumchlorid zersetzt. In einem Scheidetrichter trennt man die benzolische Lösung ab. Die orangegelbe Benzollösung wird nun unter starkem Kühlen langsam mit Perchlorsäure (70-proz.) gemischt. Ein grüner voluminöser Niederschlag fällt aus. Dieser wird abgesaugt und unter Zusatz von Tierkohle in Eisessig umkristallisiert. - Gelbe Prismen vom Smp. 195°. λmax 374 mμ, Schulter bei 338 mμ (in Eisessig).

d) 2,3-Dimethyl-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat
(Nach Diss. H. Kirner, Basel 1958)

7 g Chalkon werden in 25 ccm Aether gelöst und unter Rühren und guter Kühlung 7 g Perchlorsäure (70-proz.) in kleinen Teilen zugegeben. Die Lösung verfärbt sich nach gelborange und zeigt gelbe Ablauffarbe. Anschliessend werden unter Rühren und Kühlen im Laufe einer Stunde 25 ccm Acetanhydrid zugetropft. Die Lösungsfarbe wird dabei etwas intensiver. Dann kühlt man auf 25° ab und gibt 5 g Methyläthylketon hinzu. Nach wenigen Minuten beginnt sich das Pyryliumsalz in Form von gelborangefarbenen Nädelchen abzuscheiden. Sollte nach 15 Minuten keine Fällung eingetreten

sein, so werden noch 10-20 ccm Aether zugegeben. Es wird noch zwei Stunden gerührt und dann abfiltriert. Das Rohprodukt wird mit Eisessig und dann mit Aether gewaschen. - Es wird aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute an Rohprodukt 5,5 g. Grünlich gelbe Nadeln. Zers. 210-211°. λmax 362 mμ (in Eisessig).

e) 2,6-Dimethyl-4-phenylpyrylium-perchlorat

1. 2,6-Dimethyl-γ-pyron
(Nach L.C. King, F.J. Ozog, J. Moffa, J.Amer.chem.Soc. 73, 300 (1951))

280 g Dehydracetsäure (Präparat der Lonza) werden mit 800 ccm konz. Salzsäure eine Stunde lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann wird noch ohne Rückfluss zweieinhalb Stunden weiter erhitzt, wobei ein Teil der Salzsäure entweicht. Nach dem Abkühlen wird mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Hierzu werden rund 300 g benötigt. Der im wesentlichen aus Kaliumchlorid und Dimethylpyron entstehende Brei wird mehrere Male mit heissem Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf 300 ccm eingeengt. Beim Abkühlen scheidet sich das Dimethylpyron aus. Das Produkt ist für die weitere Verarbeitung genügend rein. Ausbeute 160 g. Zur völligen Reinigung wird das Produkt sublimiert. Smp. 132°.

2. 2,6-Dimethyl-4-phenylpyrylium-perchlorat
(Nach A. Baeyer u. J. Piccard, Liebigs Ann.Chem. 384, 216 (1911))

Die aus 50 g Brombenzol, 200 ccm Aether und 10 g Magnesium dargestellte Grignardlösung wird auf 0° abgekühlt und in die in einer Kältemischung befindliche Lösung von 50 g Dimethylpyron in 500 g Anisol eingetragen. Das Reaktionsgemisch färbt sich rot. Durch dauerndes Kühlen wird dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht über 0° ansteigt. Man lässt über Nacht im Kühlschrank bei rund 0° stehen und giesst am anderen Morgen in 500 ccm auf -10° abgekühlte Perchlorsäure (20-proz.). Nach drei Stunden wird filtriert, mit einem Gemisch von Perchlorsäure/Alkohol und anschliessend mit Aether gewaschen. Ausbeute an bräunlichem Rohprodukt 40 g. - Umkristallisieren aus 3,6 l Wasser und 900 ccm Perchlorsäure (20-proz.) unter Zusatz von 12 g Tierkohle. Reinausbeute 38 g. Smp. 210-212° (u.Zers.). λmax 328 mμ (in Eisessig), Schulter bei 302 mμ.

f) 9-Methylxanthylium-perchlorat
(Nach Diss. U. Arni, Basel 1956)

10 g Magnesiumspäne werden in einem Vierhalskolben mit 50 ccm abs. Aether bedeckt. Dann leitet man 50 g Methylbromid ein unter gleichzeitigem Zutropfen von weiteren 150 ccm Aether. Nach dem Abklingen der Reaktion gibt man 20 g Xanthon, in 400 ccm abs. Benzol gelöst, hinzu. Anschliessend wird das Gemisch noch vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Die Grignardlösung wird mit Eis und konz. Salzsäure (bei äusserer Kühlung) zersetzt. Die ätherisch/benzolische Lösung wird abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Mit 30 ccm Perchlor-

säure (70-proz.) in kleinen Portionen versetzt. Das Perchlorat scheidet sich zuerst als gelbes Produkt aus und wird nach kurzer Zeit rot. Es wird mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. - Umkristallisieren aus Aethanol. Ausbeute 19 g. Rote Kristalle. Zersp. 188-189° (wird bei 130° grün). λmax 367, 432 mμ (in Eisessig).

g) 9-Methylthioxanthylium-perchlorat
(Nach Diss. B. Cyriax, Bonn 1936)

Zu einer Grignardlösung aus 9 g Magnesium und 38 g Methylbromid in 100 ccm Aether wird eine ätherische Lösung von 15,9 g Thioxanthon gegeben (6 Mol Grignard-Reagens auf 1 Mol Thioxanthon). Nach zwölfstündigem Stehen wird das Gemisch mit Eis zersetzt. Die ätherische Schicht wird abgetrennt und die wässrige Schicht noch einige Male mit Aether geschüttelt und abgetrennt. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet und dann wird durch vorsichtigen Zusatz von Perchlorsäure (70-proz.) das Perchlorat ausgefällt. - Rotorange Kristalle. Zersp. 200-201°. Ausbeute 15 g. λmax 332, 378 mμ (in Eisessig).

Aethylene

a) α,α-Di-(4-äthoxynaphthyl)-äthylen
(Nach Y. Al-Attar u. R. Wizinger, Helv.Chim.Acta 46, 1294 (1963))

1. α,α-Di-(4-äthoxynaphthyl)-β-bromäthan

Zu einem Gemisch von 24,4 g α-Naphtholäthyläther und 19,7 g Bromacetal in 50 ccm Eisessig wird ein mit Eis vorgekühltes Gemisch von 50 ccm Eisessig und 40 ccm konz. Schwefelsäure innerhalb 15 Minuten unter Rühren zugetropft. Es wird noch 30 Minuten gerührt und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das Reaktionsprodukt wird mit Eiswasser ausgefällt. Es scheidet sich zunächst als zähe grüne Masse aus. Die überstehende Flüssigkeit wird abgetrennt und das Produkt dann gründlich mit Wasser und verd. Kaliumcarbonatlösung durchgeknetet, nochmals mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Nach der Trocknung wird die immer noch zähe Masse mit Aether verrieben, wobei sich das Produkt in ein weisses Pulver verwandelt. Dieses wird aus Aceton umkristallisiert. Farblose Blättchen, Zersp. 130°.

2. α,α-Di-(4-äthoxynaphthyl)-äthylen

Zu einer Lösung von 18 g α,α-Di-(4-äthoxynaphthyl)-β-bromäthan in 100 ccm Pyridin wird eine Lösung von 17 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Aethanol zugegeben und unter Rühren unter Rückfluss eine Stunde lang erhitzt. Nach dem Abkühlen wird auf das halbe Volumen eingeengt. Zu der konzentrierten Lösung wird Eiswasser zugetropft, wobei das Reaktionsprodukt sich als farbloses Oel abscheidet. Dieses wird in Aether aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wird der grösste Teil des Aethers abgedampft und wenig

Aethanol zugegeben. Das Aethylen fällt kristallin aus. Es wird nochmals aus Aethanol umkristallisiert. - Farblose Nadeln. Smp. 95-96°. In konz. Schwefelsäure grünstichig blaue Halochromie. Mit Bromdampf dunkelgrüne Färbung. λmax 418, 483 mμ (in Schwefelsäure) mit abnehmender Intensität. λmax 564 mμ (in Eisessig + 1 Tr. Schwefelsäure) mit zunehmender Intensität.

b) Tetramethyldiaminodiphenyläthylen
(Nach Diss. C. Bosshard, Basel 1949)

Ausgehend von der in Liebigs Ann.Chem. 461, 152 (P. Pfeiffer u. R. Wizinger) beschriebenen Methode wurde folgende Darstellungsart als die beste gefunden:

1.7 g Magnesiumspäne werden mit 200 ccm abs. Aether übergossen. Dazu wird ein Gemisch von 100 g Methyljodid und 100 ccm abs. Aether langsam zugetropft. Nach Zugabe von ungefähr 3-4 ccm des Gemisches wird ein kleines Körnchen Jod in das Reaktionsgefäss gebracht, worauf nach 2-3 Minuten die Bildung der Grignardverbindung spontan einsetzt. Im Laufe von zwei Stunden kann dann der Rest der Methyljodid/Aether-Mischung zugetropft werden. Nach vollendeter Reaktion wird noch kurz zum Sieden aufgekocht. Nun wird der Aether bei gewöhnlichem Druck abdestilliert; gleichzeitig wird dieser durch abs. Benzol, das aus einem Tropftrichter zufliesst, ersetzt. Nach Uebergehen von ca. 150 ccm Destillat wird eine Suspension von 47 g Michlers Keton in 200 ccm abs. Benzol ohne zu kühlen zugegeben. Anschliessend wird während zwei Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und das Ganze über Nacht stehengelassen. Am andern Tag wird das Reaktionsgefäss mit Eis gekühlt und mit 140 ccm konz. Salzsäure und ebenso viel Wasser in kleinen Anteilen versetzt. Hierauf wird die Benzolschicht abgetrennt und das Aethylen mit verdünntem Ammoniak aus der wässrigen Lösung des Salzsäureadditionsproduktes ausgefällt. Die ausgefallene schwach grün gefärbte flockige Masse wird aus Aethanol umkristallisiert. - Schwach gelb gefärbte Blättchen. Smp. 123-124°. λmax 607 mμ (in Eisessig).

Herrn Prof. R. Wizinger schulde ich Dank für die Ueberlassung der folgenden Ausgangsmaterialien: Anisylphenyläthylen, Dianisyläthylen und 9,10-Dimethylacridiniummethylsulfat.

Kupplungsprodukte des 2-Methyl-4,6-Diphenylpyryliumsulfoacetats

a) Mit Phenyldiazoniumsalz

1,9 g (1/100 Mol) 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat werden in 20 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser gelöst und mit Diazoniumchlorid aus 1,3 g (1/100 Mol) Anilinchlorhydrat gelöst in 30 ccm Eisessig unter Rühren gemischt. Die Lösung wird allmählich intensiv rotviolett. Am folgenden Tag gibt man 1,5 g Perchlorsäure (70-proz.) zu. Das Perchlorat des Azofarbstoffs scheidet aus. Nach

dem Abnutschen wird es mit lauwarmem Wasser gewaschen und anschliessend getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in eine Soxhlethülse gegeben und durch Extraktion mit Methanol in Lösung gebracht. Auf 1 g Rohprodukt werden 25 ccm Methanol genommen. Zur violetten Lösung werden einige Tropfen Perchlorsäure (70-proz.) gegeben. Am nächsten Morgen ist das Farbsalz auskristallisiert.

Grüne Kristalle. Zersp. 226-228°. Gut löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton; unlöslich in Ligroin, Benzol, Aether und Wasser. Lösungsfarbe intensiv violett. λmax 360 und 547 mμ (in Eisessig).

$C_{24}H_{19}N_2O_5Cl$ (450,9)

Ber.:	C 63,93	H 4,22	N 6,22	O 17,6	Cl 7,9 %
Gef.:	C 64,1	H 4,3	N 6,5	O 17,6	Cl 7,7 %

Der freie Azofarbstoff aus dem Perchlorat in Pyridin gelöst und mit Wasser ausgefällt wurde nicht kristallin erhalten. Lösungsfarbe in Benzol orange und in Pyridin rot.

λmax (Benzol) 422 und 495 mμ
λmax (Pyridin) 427 und 504 mμ

b) Mit p-Nitrophenyldiazoniumsalz

Zu einer Lösung von 3,9 g 2-Methyl-4,6-diphenylpyrylium-sulfoacetat in 20 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser wird eine solche von 1,9 g (1/100 Mol) p-Nitrophenylantidiazotat in 25 ccm Eisessig zugegeben. Das Gemisch wird sofort intensiv violett und erstarrt bald zu einem Kristallbrei. Mit Eiswasser wird vollständig ausgefällt, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird nach dem Trocknen in Eisessig gelöst und 1,5 g Perchlorsäure (70-proz.) zugegeben. Das Perchlorat des Azofarbstoffs kristallisiert aus. Nach dem Absaugen wird es nochmals aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert.

Schwarzviolettes kristallines Pulver mit grünem Oberflächenglanz. Zersp. 260°. Gut löslich in Aceton; mässig löslich in Alkohol, Eisessig, Acetanhydrid; unlöslich in Aether, Benzol und Wasser. Lösungsfarbe karminrot. λmax 366 und 520 mμ (in Eisessig).

$C_{24}H_{18}N_3O_7Cl$ (495,9)

Ber.:	N 8,48	Cl 7,07 %
Gef.:	N 8,30	Cl 7,10 %

Der freie Azofarbstoff, erhalten durch Lösen des Perchlorats in Pyridin und Ausfällen mit Wasser, wird aus Benzol umkristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren schmilzt er bei 213°. Lösungsfarbe in Aether blauviolett, in Benzol violettrot und in Pyridin blaugrün.

λmax (Benzol) 452 und 536 mμ
λmax (Pyridin) 577 mμ

c) Mit 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsalz

Die Lösung von 3,9 g Pyryliumsalz in 20 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser und die Lösung von Diazoniumsalz aus 1,83 g 2,4-Dinitranilin in 20 ccm Eisessig werden unter Rühren gemischt. Das Gemisch wird langsam intensiv orange. Nach zwei Tagen hat sich ein Teil des Farbsalzes als rotes Pulver ausgeschieden. Es wird in Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen Perchlorsäure (70-proz.) unter vorsichtigem Erwärmen gelöst. Nach 24 Stunden wird der Farbstoff abfiltriert und anschliessend getrocknet. Das getrocknete Produkt wird aus Nitromethan umkristallisiert.

Orangeglänzendes rotes Pulver. Zersp. 250°. Unlöslich in Aether, Benzol und Wasser; gut löslich in Eisessig, Acetanhydrid, Methanol und Alkohol. Lösungsfarbe orangerot. λmax 489 mμ (in Eisessig).

$C_{24}H_{17}N_4O_9Cl$ (540,8)

Ber.: C 53,3 H 3,17 N 10,36 O 26,62 %
Gef.: C 53,0 H 3,1 N 10,1 O 26,5 %

Es wird Säure abgespaltet durch Lösen des Perchlorats in Methanol und Zugabe von Natriumacetat in Wasser bis die Farbe nach grün umschlägt. Der freie Azofarbstoff wird mit Wasser ausgefällt. Das grüne Pulver konnte wegen Zersetzlichkeit nicht umkristallisiert werden. Gut löslich in Benzol, Pyridin, Aether und Tetrachlorkohlenstoff. Lösungsfarbe grün.

λmax (Benzol) 370 und 579 mμ
λmax (Pyridin) 372 und 619 mμ

d) Mit o-Carboxyphenyldiazoniumsalz

1,37 g Anthranilsäure (1/100 Mol) werden mit 10 ccm Wasser und 1,5 g konz. Salzsäure versetzt und mit einer Lösung von 0,7 g Natriumnitrit in 1,5 ccm Wasser in der üblichen Weise diazotiert. Diese Diazoniumsalzlösung wird mit einer Lösung von 3,9 g 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat in 20 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser vermischt. Das Gemisch färbt sich langsam rotviolett. Nach 48 Stunden wird das ausgeschiedene Farbsalz abfiltriert. Es wird mit Eisessig, der mit 1 ccm Perchlorsäure (70-proz.) versetzt ist, unter Erwärmen gelöst und zur Kristallisation stehengelassen. Zur Gewinnung der analysenreinen Substanz muss die Umkristallisation aus Eisessig unter Zusatz eines Tropfens Perchlorsäure mehrmals wiederholt werden.

Schwarzviolettes schwach braunglänzendes Pulver. Zersp. 225°. In Methanol, Aethanol, Eisessig mit rotvioletter Farbe löslich; in konz. Schwefelsäure rote Lösung. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge rotorange. λmax 364 und 529 mμ (in Eisessig).

$C_{25}H_{19}N_2O_7Cl$ (494,9)

Ber.: N 5,67 Cl 7,18 %
Gef.: N 5,50 Cl 7,30 %

Freier Azokörper: Das Perchlorat wird in Pyridin gelöst und das Säureabspaltungsprodukt mit Wasser ausgefällt. Es wird aus Metha-

nol umkristallisiert. Kupferrot glänzende Kristalle. Smp. 175°. Schwer löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Aether; mässig löslich in Chloroform mit violetter Farbe; gut löslich in Pyridin mit blauvioletter Farbe.

λmax (Benzol) 561 mμ
λmax (Pyridin) 564 mμ

Ueberführung der Kupplungsprodukte aus Methyldiphenylpyryliumsalz in die entsprechenden N-Phenylpyridiniumderivate

a) Kupplungsprodukte mit Phenyldiazoniumsalz

1 g Perchlorat wird in 5 ccm Pyridin gelöst und mit einigen Tropfen Anilin kurze Zeit unter Rückfluss erhitzt und nach dem Erkalten in viel Sodalösung gegossen. Der freie Pyridinazokörper fällt aus. Mit wenig Wasser waschen und trocknen. Das Produkt ist löslich in Aether, Benzol (orange) und in Pyridin (rot). In Eisessig unter Salzbildung löslich mit gelber Farbe.

λmax (Benzol) 457 mμ (schwache Schulter bei ca. 530 mμ)
λmax (Pyridin) 463 mμ (schwache Schulter bei ca. 520 mμ)

Das Farbstoffperchlorat erhält man durch Lösen des freien Azofarbstoffs in heissem Methanol und Zugabe von Perchlorsäure (70-proz.). Beim Stehen fällt das Perchlorat als gelbe Blättchen aus. Smp. 265°. Es ist unlöslich in Aether, Benzol und Wasser; leicht löslich in Eisessig, Acetanhydrid mit gelber Farbe. λmax 307 und 454 mμ (in Eisessig).

$C_{30}H_{24}N_3O_4Cl$ (525,99)

Ber.: N 7,99 %
Gef.: N 7,88 %

b) Kupplungsprodukt mit diazotiertem p-Nitranilin

1 g Perchlorsäure wird in Pyridin gelöst und mit einigen Tropfen Anilin erhitzt bis die Farbe nach blaugrün umschlägt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in verd. Sodalösung gegossen. Der Azokörper scheidet als dunkelgrünes Pulver aus. Es wird abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen kristallisiert man aus Pyridin/Methanol um. Schwarzgrünes kristallines Pulver. Smp. 258°. Gut löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Pyridin. Farbe der Lösungen violett bis blau. In Eisessig gelbe Lösung unter Salzbildung. In konz. Schwefelsäure rote Lösung. In wässrigem Alkohol entsteht zuerst eine grüne Lösung, die rasch grünstichig gelb wird.

λmax (Benzol) 368 und 580 mμ
λmax (Pyridin) 381 und 623 mμ

Der freie Azokörper wird in heissem Methanol gelöst und Perchlorsäure (70-proz.) bis zur Gelbfärbung zugegeben. Das Perchlorat kristallisiert beim Erkalten in Form von gelben Blättchen aus. Zersp. 120°. Unlöslich in Benzol, Chloroform, Aether und Wasser; gut löslich in Eisessig, Acetanhydrid. Farbe der Lösungen gelb in verschiedenen Nuancen. λmax 313 und 446 mμ (in Eisessig).

$C_{30}H_{23}N_4O_6Cl$ (570,96)

Ber.: C 63,1 H 4,1 N 9,8 Cl 6,2 %
Gef.: C 62,9 H 4,2 N 9,9 Cl 6,3 %

c) Kupplungsprodukt mit 2,4-Dinitranilin

1 g Perchlorat wird in wenig Pyridin gelöst und mit einigen Tropfen Anilin unter Rückfluss erhitzt bis die Lösung dunkelgrün geworden ist. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in verd. Sodalösung gegossen. Der freie Azokörper fällt als dunkelgrüner Niederschlag aus. Es wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Infolge der Wärmeempfindlichkeit der Substanz schlugen die Umkristallisationsversuche fehl. Zersp. 158°. Gut löslich in Chloroform, Aceton und Pyridin mit grüner Farbe; mässig löslich in Benzol, Methanol, Alkohol; unlöslich in Ligroin, Aether, Tetrachlorkohlenstoff. Lösungsfarbe grün in verschiedenen Nuancen. In Eisessig gelbe Lösung unter Salzbildung.

λmax (Eisessig) 322 und 422 mμ
λmax (Benzol) 611 mμ
λmax (Pyridin) 617 mμ

d) Kupplungsprodukt mit diazotierter Anthranilsäure

1 g Perchlorat wird in 10 ccm Pyridin gelöst und mit einigen Tropfen Anilin kurze Zeit unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird in Eiswasser gegossen. Der sich ausscheidende Pyridinazokörper wird abgenutscht, mit viel Wasser gut gewaschen und anschliessend getrocknet. Zur Reinigung wird aus Methanol umkristallisiert. Rot glänzende Blättchen. Smp. 250°. Gut löslich in Chloroform (rot), Alkohol (orange), Pyridin (rot mit violettem Ablauf); mässig löslich in Benzol (karminrot); unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. In Eisessig löst sich die Substanz unter Salzbildung mit gelber Farbe.

λmax (Eisessig) 433 mμ
λmax (Benzol) 532 mμ
λmax (Pyridin) 522 mμ
λmax (Chloroform) 508 mμ

$C_{31}H_{23}N_3O$ (469,51)

Ber.: C 79,3 H 4,94 N 8,95 %

$C_{31}H_{23}N_3O_2 + H_2O$ (487,52)

Ber.: C 76,45 H 5,17 N 8,63 %
Gef.: C 76,9 H 5,1 N 8,7 %

Kupplungsprodukte des 2-Methyl-4-phenyl-benzopyrylium-perchlorats

a) Mit Phenyldiazoniumsalz

Zu einer Lösung von 0,32 (1/100 Mol) 2-Methyl-4-phenyl-benzopyrylium-perchlorat in 20 ccm einer Mischung von Eisessig und Wasser (1:1) gibt man unter Rühren eine Lösung von festem Diazoniumchlorid aus 0,3 g Anilinchlorhydrat in 10 ccm Eisessig (vgl. Vorschrift S. 81). Der aus der violetten Lösung nach dem Erkalten kristallin sich ausscheidende Farbstoff wird abgesaugt und aus Methanol unter Zusatz von Perchlorsäure (70-proz.) umkristallisiert.

Grünglänzende Kristalle. Zersp. 230°. Gut löslich in Aceton, heissem Aethylalkohol und Eisessig mit rotvioletter Farbe; unlöslich in Aether, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Natronlauge orangerot. λmax 339 und 534 mμ (in Eisessig).

Aus dem Perchlorat wird der freie Azofarbstoff erhalten durch Lösen in Pyridin und Ausfällen mit Wasser. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man das analysenreine Produkt.

Orangerotes Pulver. Smp. 152°. Lösungsfarbe in Aether, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin orange bis gelb. In Schwefelsäure rotviolette Lösungsfarbe.

λmax (Benzol) 429 mμ
λmax (Pyridin) 434 mμ

$C_{22}H_{16}N_2O$ (324,4)

Ber.: C 81,5 H 5,0 N 8,6 O 4,9 %
Gef.: C 81,7 H 5,2 N 8,3 O 5,2 %

b) Mit p-Nitrophenyldiazoniumsalz

Zu einer Lösung von 0,32 g 2-Methyl-4-phenylbenzopyryliumperchlorat in einer Mischung von 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser wird eine Lösung von 0,4 g p-Nitrophenylantidiazotat in 10 ccm Eisessig gegeben. Die Mischung färbt sich bald karminrot. Nach mehrstündigem Stehen fällt das Rohprodukt als braunviolettes amorphes Pulver aus. Es wird aus Eisessig, dem etwas Perchlorsäure zugegeben ist, umkristallisiert.

Dunkelgrüne Kristalle. Zersp. 210°. Lösungsfarbe in polaren Lösungsmitteln karminrot, in Pyridin rot und in Schwefelsäure rotviolett. λmax 525 mμ (in Eisessig).

$C_{22}H_{16}N_3O_7Cl$ (469,83)

Ber.: C 56,2 H 3,4 N 8,9 O 23,8 Cl 7,5 %
Gef.: C 56,4 H 4,0 N 8,8 O 24,5 Cl 7,5 %

Aus dem Perchlorat wird der freie Azofarbstoff erhalten durch Lösen in heissem Methanol und Zugabe von Natriumacetat bis die Farbe von karminrot nach rotorange umschlägt. Der Azokörper wird mit

Wasser ausgefällt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und anschliessend aus Benzol umkristallisiert.

Braunviolettes amorphes Pulver. Lösungsfarbe in Benzol orange, in Tetrachlorkohlenstoff rotorange, in Pyridin karminrot, in Schwefelsäure rosarot.

λmax (Benzol) 477 mμ
λmax (Pyridin) 497 mμ

c) Mit 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsalz

0,32 g 2-Methyl-4-phenylbenzopyrylium-perchlorat werden in einem Gemisch von 10 ccm Eisessig gelöst. Hinzugegeben wird die rund 0,3 g Dinitranilin entsprechende Menge Dinitrophenyldiazoniumsulfat gelöst in 7,5 ccm Eisessig. Diese Lösung wird in der Weise hergestellt, dass 0,9 g Dinitranilin in der auf Seite 76 angegebenen Weise in Eisessig/Schwefelsäure diazotiert und das mit Aether ausgefällte Diazoniumsulfat in 20 ccm Eisessig aufgelöst wird. Von dieser Lösung werden 7,5 ccm abpipettiert. Das Reaktionsgemisch wird rasch orangerot und nach kurzer Zeit beginnt das Kupplungsprodukt auszufallen. Nach fünf Stunden wird abgesaugt und das Rohprodukt aus Eisessig, dem wenig Perchlorsäure zugesetzt ist, umkristallisiert.

Orangerote Nadeln, Zersp. ca. 239°. Lösungsfarbe in Eisessig rotorange, in konz. Schwefelsäure orange. λmax 333 (nur schwach ausgebildetes Maximum) und 498 mμ (in Eisessig).

$C_{22}H_{15}N_4O_9Cl$ (514,8)

Ber.: C 51,3 H 3,0 N 10,8 O 28,0 Cl 6,8 %
Gef.: C 51,04 H 3,2 N 10,6 O 28,4 Cl 6,8 %

Der freie Azokörper wird erhalten durch Auflösen des Perchlorats in Methanol, Zugabe von Natriumacetat bis zum Farbumschlag von rotorange nach blaustichig rot. Ausfällen mit Wasser, Absaugen und Trocknen. Die Lösungsfarbe variiert zwischen rot (Benzol) und rotviolett (Pyridin).

λmax (Eisessig) 360 und 514 mμ
λmax (Benzol) 348 und 514 mμ
λmax (Pyridin) 360 und 534 mμ

d) Mit o-Carboxyphenyldiazoniumsalz

0,32 g 2-Methyl-4-phenylbenzopyrylium-perchlorat werden in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser gelöst. Anderseits werden 1,4 g Anthranilsäure in 10 ccm Wasser mit 1,4 g Salzsäure, 0,68 g Natriumnitrit gelöst in 1,5 ccm Wasser und unter Zusatz von wenig Eis diazotiert. Die Diazoniumlösung wird auf 20 ccm eingestellt. Hiervon werden 5 ccm abpipettiert und zur Pyryliumsalzlösung zugegeben. Die Lösung wird rasch rotviolett. Nach zweitägigem Stehen im Kühlschrankt bei 0° wird das Farbsalz abfiltriert, mit Aether ausgewaschen und aus Methanol unter Zusatz von Perchlorsäure umkristallisiert.

Grünglänzende Kristalle. Zersp. 220°. In Eisessig löslich mit violetter Farbe. Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Natron-

lauge gelb. λmax 338 und 526 mμ (in Eisessig).

$C_{23}H_{17}N_2O_7Cl$ (468,8)

Ber.: C 57,67 H 4,7 N 5,7 %
Gef.: C 57,00 H 4,3 N 5,7 %

Der freie Azokörper aus Methanol und Natriumacetat konnte nicht kristallin erhalten werden. Lösungsfarbe in Benzol rot, in Pyridin orangerot und in Methanol gelborange.

λmax (Benzol) 485 mμ
λmax (Pyridin) 334 und 468 mμ
λmax (Methanol) 428 mμ

Kupplungsprodukte des γ-Methylflavylium-perchlorats

a) Mit Phenyldiazoniumsalz

0,32 (1/1000 Mol) γ-Methylflavylium-perchlorat werden in 10 ccm Eisessig suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von Phenyldiazoniumchlorid aus 0,3 g Anilinchlorhydrat in 5 ccm Eisessig vereinigt. Es tritt sofort Kupplung unter Violettfärbung ein, während sich das Farbsalz in Form metallisch glänzender Blättchen abzuscheiden beginnt. Um die Reaktion zu vervollständigen wird noch zwei Stunden gerührt und zum Schluss mit etwas Natriumacetat abgepuffert. Die Ausbeute an Rohprodukt ist nahezu quantitativ. Es wird mehrmals aus Methanol, dem etwas Perchlorsäure (70-proz.) zugegeben wird, umkristallisiert. Die Substanz kristallisiert aus in Form prismatischer Blättchen mit grünem metallischem Oberflächenglanz. Zersp. 150°.

Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol; mit violetter Farbe löslich in Eisessig, Acetanhydrid und Aceton. In Pyridin unter Säureabspaltung mit gelboranger Farbe löslich. In alkoholischer Natronlauge rot.

λmax (Eisessig) 370 und 554 mμ (Schulter bei 337 mμ)
λmax (Pyridin) 441 mμ

$C_{22}H_{17}N_2O_5Cl$ (424,81)

Ber.: N 6,6 %
Gef.: N 6,3 %

b) Mit p-Nitrophenyldiazoniumsalz

0,32 g γ-Methylflavylium-perchlorat werden in 10 ccm Eisessig suspendiert und unter Rühren mit 0,4 g p-Nitrophenylantidiazotat gelöst in 10 ccm Eisessig zusammengebracht. Die Suspension nimmt sogleich braunstichig violette Farbe an. Um die Kupplung zu vervollständigen wird zwei Stunden gut gerührt und über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Es wird filtriert, mit Eisessig und wenig Aether gewaschen und nach erfolgter Trocknung aus Me-

thanol und wenig Perchlorsäure umkristallisiert. Rotbraune Kristalle mit blaugrünem Oberflächenglanz. Zersp. 260°.

Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol; mit rotvioletter Farbe löslich in Eisessig, Acetanhydrid, Alkohol und Aceton. λmax 376 und 542 mμ (in Eisessig).

$C_{22}H_{16}N_3O_7Cl$ (469,84)

Ber.: C 56,2 H 3,4 N 8,9 Cl 7,5 %
Gef.: C 56,1 H 3,3 N 8,9 Cl 7,8 %

Lösungsfarbe des freien Azofarbstoffs (erhalten durch Lösen in Methanol und Zugabe von Natriumacetat und Ausfällen mit Wasser) rot in Benzol und karminrot in Pyridin.

λmax (Benzol) 493 mμ
λmax (Pyridin) 518 mμ

c) Mit 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsalz

0,32 g γ-Methylflavylium-perchlorat werden in 10 ccm Eisessig suspendiert. Hinzu gegeben wird die rund 0,3 g 2,4-Dinitranilin entsprechende Menge Dinitrophenyldiazoniumsulfat gelöst in 7,5 ccm Eisessig. Diese Lösung wird in der Weise hergestellt, dass 0,9 g 2,4 Dinitranilin in der auf Seite 76 angegebenen Weise in Eisessig/Schwefelsäure diazotiert und das mit Aether ausgefällte Diazoniumsulfat in 20 ccm Eisessig aufgelöst wird. Von dieser Lösung werden 7,5 ccm abpipettiert. Das Gemisch nimmt sofort rote Farbe an. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur hat sich das Kupplungsprodukt als braunstichig rotes Pulver abgeschieden. Es wird abfiltriert, mit Wasser und Aether gewaschen. Nach dem Trocknen löst man in heissem Eisessig und gibt Perchlorsäure dazu. Das Perchlorat des Azokörpers scheidet sich als rotoranges Kristallpulver ab. Es wird abgesaugt und aus Nitromethan umkristallisiert. Rotorange Kristalle. Smp. 310° unter Zersetzung.

Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol; löslich mit rotoranger Farbe in heissem Eisessig, Acetanhydrid und Aceton, mit citronengelber Farbe in Methanol. In Pyridin unter Säureabspaltung mit blauer Farbe löslich.

λmax (Eisessig) 506 mμ
λmax (Methanol) 374 mμ

$C_{22}H_{15}N_4O_9Cl$ (514,8)

Ber.: N 10,8 Cl 6,8 %
Gef.: N 10,5 Cl 6,8 %

Der freie Azofarbstoff (aus der methanolischen Lösung des Perchlorats mit Natriumacetat; nicht kristallin erhalten) löst sich olivegrün in Benzol, blau in Pyridin. Die blaue Pyridinlösung wird auf Wasserzusatz farblos.

λmax (Benzol) 387 und 580 mμ
λmax (Pyridin) 350, 476 (sehr schwach) und 613 mμ

d) Mit o-Carboxyphenyldiazoniumsalz

0,32 g γ-Methylflavyliumperchlorat werden in 10 ccm Eisessig suspendiert. Anderseits werden 1,4 g Anthranilsäure in 10 ccm Wasser mit 1,4 g Salzsäure, 0,68 g Natriumnitrit gelöst in 1,5 ccm Wasser und unter Zusatz von wenig Eis diazotiert. Die Diazoniumlösung wird auf 20 ccm eingestellt. Hiervon werden 5 ccm abpipettiert und zur Flavyliumsalzlösung zugegeben. Es tritt sofort Kupplung unter Violettfärbung ein, während sich das Farbsalz in Form metallisch glänzender Blättchen abzuscheiden beginnt. Es wird noch vier Stunden gerührt. Anschliessend wird das ausgeschiedene Farbsalz abfiltriert, mit Eisessig und Aether gewaschen und aus Eisessig, dem etwas Perchlorsäure zugesetzt ist, umkristallisiert. Schwarzgrüne Kristalle. Zersp. 230°.

Eisessig, Acetanhydrid, Alkohol und Aceton lösen die Substanz mit violetter Farbe; unlöslich in Wasser, Aether und Benzol. λmax 400 und 555 mμ (in Eisessig).

$C_{23}H_{17}N_2O_7Cl$ (468,8)

Ber.: C 57,67 H 4,4 N 5,7 %
Gef.: C 57,39 H 4,5 N 5,7 %

Der freie Azofarbstoff wird erhalten durch Suspendieren des Farbsalzes in Benzol. Zu dieser benzolischen Suspension wird Natriumacetat und Wasser zugegeben und geschüttelt. Dabei wird die benzolische Lösung karminrot. Die benzolische Schicht wird abgetrennt und das Extrakt über Natriumsulfat getrocknet. Anschliessend wird mit Ligroin überschichtet. Nach drei Tagen kristallisiert der freie Azofarbstoff als schwarzgrüne Kristalle aus. Smp. 230°.

λmax (Benzol) 330 und 505 mμ
λmax (Pyridin) 321 und 488 mμ

Kupplungsprodukte des 2,3-Dimethyl-4,6-diphenylpyrylium-perchlorats

a) Mit Phenyldiazoniumsalz

0,72 g (1/500 Mol) 2,3-Dimethyl-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat werden in 5 ccm Eisessig suspendiert und unter Rühren einer Lösung von Phenyldiazoniumchlorid aus 0,6 g Anilinchlorhydrat in 5 ccm Eisessig zugetropft. Sehr bald, noch während des Zutropfens, tritt Violettfärbung ein. Es wird noch längere Zeit weitergerührt und dann über Nacht stehengelassen. Da sich das Farbsalz nicht ausscheidet, wird es mit Wasser ausgefällt. Es wird abgenutscht, mehrmals mit Wasser und anschliessend mit Aether gewaschen. Nach dem Trocknen wird es in Eisessig gelöst und die Lösung mit Perchlorsäure versetzt. Dabei scheidet sich das Farbsalz in Gestalt grünvioletter glänzender Kristalle aus. Es wird abgenutscht, mehrmals mit Aether gewaschen und getrocknet bis das Produkt analysenrein vorliegt. Zersp. 240°.

Unlöslich in Aether, Benzol und Wasser; mässig löslich in Alkohol

und Methanol; besser löslich in Eisessig und Acetanhydrid. Farbe der Lösungen violett. λmax 352 und 553 mμ (in Eisessig).

$C_{25}H_{21}N_2O_5Cl$ (464,87)

Ber.:	C 64,57	H 4,55	N 6,02	O 17,20	Cl 7,63 %
Gef.:	C 64,5	H 4,7	N 6,0	O 17,6	Cl 7,4 %

Um den freien Azokörper zu erhalten wird das Perchlorat in Pyridin gelöst, die Lösung im Eisbad gekühlt und unter Rühren Eiswasser zugetropft. Dabei scheidet sich der freie Azokörper als braunes amorphes Pulver aus. Der Farbstoff löst sich orangerot in Benzol und rot in Pyridin.

λmax (Benzol) 421, 437 und 482 mμ
λmax (Pyridin) 427, 443 und 509 mμ

b) Mit p-Nitrophenyldiazoniumsalz

0,4 g p-Nitrophenylantidiazotat werden in 5 ccm Eisessig gelöst und anderseits 0,72 2,3-Dimethyl-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat in 5 ccm Eisessig suspendiert. Die Diazoniumacetatlösung wird langsam zur Suspension der passiven Komponente zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird dabei rot. Nach zweistündigem Rühren wird mit eiskaltem Wasser versetzt. Das Reaktionsprodukt fällt als rotbrauner Niederschlag aus. Es wird mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ein analysenreines Produkt wird folgendermassen erhalten. Das getrocknete Rohprodukt wird in Eisessig gelöst und filtriert. Zu dem Filtrat wird Perchlorsäure (70-proz.) zugesetzt. Nach drei Tagen hat sich das Farbsalz als metallisch glänzende rote Kristalle ausgeschieden. Es wird aus Acetanhydrid vorsichtig umkristallisiert.

Braunrote Kriställchen. Bis 300° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Aether, Benzol, Wasser; mässig löslich in Alkohol, Methanol; gut löslich in Eisessig, Acetanhydrid mit karminroter Farbe. λmax 358 und 530 mμ (in Eisessig).

$C_{25}H_{20}N_3O_7Cl$ (509,9)

Ber.:	C 58,9	H 3,9	N 8,2	Cl 7,1 %
Gef.:	C 58,6	H 3,7	N 8,2	Cl 7,1 %

Der freie Azokörper wird erhalten durch Lösen des Perchlorats in heissem Methanol und Zugabe von Natriumacetat. Beim Abkühlen fällt der freie Azokörper aus. Durch Zugabe von Wasser wird die Fällung vervollständigt. Zum Reinigen wird das abgenutschte Produkt nach dem Trocknen in Benzol gelöst und mit Ligroin überschichtet. Nach drei Tagen hat sich der freie Azokörper in Form grünglänzender Kristalle abgeschieden. Smp. 230°. Lösungsfarbe violett in verschiedenen Nuancen.

λmax (Benzol) 544 mμ
λmax (Pyridin) 573 mμ

c) Mit 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsulfat

0,72 g 2,3-Dimethyl-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat werden in 5 ccm Eisessig suspendiert und mit einer Lösung des Diazoniumsul-

fats aus 0,4 g 2,4-Dinitranilin in 10 ccm Eisessig vereinigt. Die Suspension nimmt nach kurzer Zeit orangerote Farbe an. Man lässt unter zeitweiligem Rühren drei Tage bei Raumtemperatur stehen. In dieser Zeit scheidet sich das Kupplungsprodukt als ziegelrotes Pulver ab. Es wird abfiltriert und mit Wasser und Aether ausgewaschen. Nach erfolgter Trocknung wird es in Eisessig gelöst und mit Perchlorsäure versetzt. Da sich nach einer Woche kein Farbsalz ausgeschieden hat, wird die Eisessiglösung mit Aether überschichtet. Nach drei Wochen war das Farbsalz als mikrokristallines rotes Pulver ausgefallen. Es wird abgenutscht und mit Aether gewaschen.

Rote Mikrokristalle. Zersp. 250°. Unlöslich in Aether, Wasser, Benzol; löslich mit rotoranger Farbe in Eisessig, Acetanhydrid, Alkohol, Aceton. λmax 350 und 487 mμ (in Eisessig).

$C_{25}H_{19}N_4O_9Cl$ (509,9)

Ber.: C 54,2 H 4,4 N 10,1 Cl 6,3 %
Gef.: C 54,2 H 4,3 N 9,8 Cl 6,1 %

Um den freien Azokörper zu erhalten wird das Perchlorat in Benzol suspendiert und mit wässriger Natriumacetatlösung geschüttelt. Dabei wird die benzolische Lösung olivegrün. Sie wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Benzol wird abgedampft. Der freie Azokörper bildet schwarzgrünes Pulver, welches sich in Benzol stumpf blaustichig grün und in Pyridin grün löst.

λmax (Benzol) 583 mμ
λmax (Pyridin) 616 mμ

d) Mit o-Carboxyphenyldiazoniumsalz

0,72 g 2,3-Dimethyl-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat wird in 5 ccm Eisessig suspendiert. Anderseits werden 0,7 g Anthranilsäure in 5 ccm Wasser mit 0,7 g Salzsäure, 0,34 g Natriumnitrit gelöst in 1 ccm Wasser und unter Zusatz von wenig Eis diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wird zu der Pyryliumsalzsuspension unter Rühren zugegeben. Es tritt sofort Kupplung ein unter Violettfärbung, während sich das Farbsalz in Form metallisch grünglänzender Kristalle abzuscheiden beginnt. Es wird noch sechs Stunden gerührt. Am folgenden Tag wird der Kristallbrei abfiltriert und mit Wasser und Aether gewaschen. Zur Reinigung wird das Perchlorat in Eisessig gelöst und die Lösung mit Aether überschichtet. Nach drei Tagen hat sich ein Teil des Farbsalzes ausgeschieden.

Schwarzviolettglänzende Kristalle. Zersp. 190°. Unlöslich in Aether, Benzol, Wasser; mässig löslich in Methanol, Alkohol; gut löslich in Eisessig, Acetanhydrid mit rotvioletter Farbe. λmax 354 und 531 mμ (in Eisessig).

$C_{26}H_{21}N_2O_7Cl$ (508,88)

Ber.: N 5,5 Cl 6,9 %
Gef.: N 5,1 Cl 6,6 %

Der freie Azokörper aus dem Perchlorat in Methanol und Natriumacetat konnte nicht kristallin erhalten werden. Gut löslich in Benzol (violett), in Methanol (violettblau), in Pyridin (blauviolett).

λmax (Benzol) 541 mμ
λmax (Pyridin) 573 mμ

upplungsprodukt des 2,6-Dimethyl-4-phenyl-yrylium-perchlorats

t Phenyldiazoniumsalz

8 g (1/100 Mol) 2,6-Dimethyl-4-phenylpyrylium-perchlorat werden 20 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser gelöst und auf einmal eine enyldiazoniumlösung aus 6 g Anilinchlorhydrat gelöst in 20 ccm isessig hinzugefügt. Das Gemisch wird vier Stunden lang gerührt nd anschliessend für drei Wochen im Dunkeln stehengelassen. Nach ieser Zeit hat sich das Farbsalz in Form grünglänzender Kristal- e ausgeschieden. Es wird abgenutscht, mit Wasser und dann mit ether gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol unter usatz von wenig Perchlorsäure zeigt es einen Smp. von 179-180°.

nlöslich in Aether, Benzol und Wasser; gut löslich in Eisessig, cetanhydrid und Aceton mit karminroter bis rotvioletter Farbe. max 327 und 514 mμ (in Eisessig).

$C_{19}H_{17}N_2O_5Cl$ (388,78)

Ber. (auf 1:1):	C 58,7	H 4,4	N 7,2	Cl 9,1 %
Gef.:	C 59,1	H 4,3	N 7,1	Cl 9,2 %

er freie Azofarbstoff wird erhalten durch Lösen des Perchlorats n Methanol und Zugabe von festem Natriumacetat. Der Azokörper ällt als brauner Niederschlag aus. Er wird aus Methanol/Wasser mkristallisiert.

rünschimmernde, braune Mikrokristalle. Smp. 97°. Gut löslich in enzol, Dioxan, Aether und Pyridin mit gelboranger Farbe. In Eis- ssig mit rotvioletter Farbe löslich (Salzbildung).

λmax (Benzol) 386 mμ
λmax (Pyridin) 391 mμ

upplungsprodukt des α,α-Di-(4-äthoxynaph-hyl)-äthylens

it p-Nitrophenyldiazoniumsalz

u einer Lösung von 3,6 g (1/100 Mol) α,α-Di-(äthoxynaphthyl)-thylen in 25 ccm Eisessig werden 2,1 g (10 % Ueberschuss) p-itrophenylantidiazotat in 25 ccm Eisessig gelöst zugegeben. Die ösung wird allmählich intensiv rot. Das Gemisch wird über Nacht tehengelassen. Am nächsten Tag wird das ausgeschiedene Produkt bgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen. Umkristallisiert ird aus Dioxan.

Mikrokristallines rotes Pulver. Smp. 275°. Das rote Pigment ist unlöslich in Wasser; mit roter Farbe löslich in Aethanol, Benzol, Eisessig. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff im ersten Augenblick violett, dann wird die Lösung rasch grün, bei Zusatz von etwas Wasser wird sie wieder violett. Die Eisessiglösung wird bei Zusatz von Perchlorsäure violett. In alkoholischer Natronlauge keine Farbänderung. λmax 510 mμ (in Benzol), 508 mμ (in Eisessig).

$C_{32}H_{27}N_3O_4$	(517,56)	Ber.:	C 74,3	H 5,2	N 12,3	O 8,1 %
$C_{18}H_{15}N_3O_3$	(321,32)	Ber.:	C 67,3	H 4,7	N 13,0	O 14,9 %
		Gef.:	C 67,3	H 4,5	N 12,6	O 14,9 %

Nach B. Cyriax op.cit. mit einigen Abänderungen dargestellt:

Kupplungsprodukte des 9-Methylxanthyliumperchlorats

a) Mit Phenyldiazoniumsalz

1,47 g (1/200 Mol) Methylxanthyliumsalz und 1 g Natriumacetat in 150 ccm Eisessig werden mit einer Phenyldiazoniumlösung aus 0,7 g (1/200 Mol) Anilinchlorhydrat in 10 ccm Eisessig unter Rühren gemischt. Die Lösung färbt sich rasch orangerot. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur so viel Perchlorsäure (70-proz.) zugeben bis ein Farbumschlag nach intensiv grünstichig blau eintritt. Nach kurzer Zeit beginnt sich das Perchlorat des Farbstoffs abzuscheiden. Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von etwas Perchlorsäure.

Grünes kristallines Pulver. Zersp. bei 212°. Gut löslich in Chloroform; mässig löslich in Eisessig, Acetanhydrid; unlöslich in Ligroin, Benzol, Aether, Wasser. Die Lösungen des Perchlorats sind grünstichig blau, stärker konzentrierte Lösungen erscheinen rotviolett mit blauem Ablauf. λmax (Eisessig) 586 mμ.

$C_{20}H_{15}N_2O_5Cl$	(398,79)				
	Ber.:	C 60,3	H 3,8	Cl 8,8 %
	Gef.:	C 60,3	H 3,8	Cl 8,6 %

In den meisten Lösungsmitteln tritt teilweise Abspaltung von Säure ein. Den freien Azokörper erhält man durch Lösen des Perchlorats in Methanol und Zugabe von Natriumacetat. Durch Zugabe von Wasser fällt der freie Azokörper aus. Umkristallisieren aus Methanol/Wasser. Rote Nadeln. Smp. 106°. Lösungsfarben gelb (Aether) bis orange (Pyridin)

λmax (Benzol)	429 mμ
λmax (Pyridin)	433 mμ

b) p-Nitrophenyldiazoniumsalz

1,47 g Methylxanthyliumsalz und 1 g Natriumacetat in 150 ccm Eisessig lösen. Dazu gibt man eine Lösung von 1 g Nitrophenylantidiazotat, gelöst in 25 ccm Eisessig. Die Lösung wird sofort tief braunrot. Nach vierstündigem Stehen bei Zimmertemperatur Wasser zugeben. Der Azokörper fällt als brauner Niederschlag aus. Es wird abgesaugt und mit Aether ausgewaschen. Umkristallisieren aus Benzol.

Violettstichig braune Nadeln. Smp. 207°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform; mässig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Eisessig, Acetanhydrid; sehr wenig löslich in Ligroin, Aether, Methanol, Alkohol. Lösungsfarbe orange (Benzol) bis rot (Pyridin).

λmax (Benzol) 466 mμ
λmax (Pyridin) 474 mμ

Das Produkt in Eisessig lösen (orange Farbe) und mit Perchlorsäure versetzen. Farbumschlag nach intensiv violett. Bei Zusatz von Wasser fällt das Perchlorat als violettes Pulver aus. λmax (Eisessig) 588 mμ.

c) Mit 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsalz

1,47 g Methylxanthyliumsalz und 2 g Natriumacetat werden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit einer Diazoniumsulfatlösung aus 1,85 g Dinitranilin in 20 ccm Eisessig versetzt. Die Suspension nimmt nach wenigen Augenblicken tiefrote Farbe an. In kurzer Zeit scheidet sich das Kupplungsprodukt als grüner Niederschlag ab. Es wird abfiltriert, mit viel Wasser und Aether gewaschen und nach erfolgter Trocknung aus Benzol umkristallisiert.

Dunkelgrüne Nadeln. Zersp. 209°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Nitromethan, Nitrobenzol, Pyridin; unlöslich in Wasser, Ligroin, Methanol, Aether, Alkohol. Lösungsfarbe in Benzol rot, in Pyridin karminrot.

λmax (Benzol) 497 mμ
λmax (Pyridin) 508 mμ

Die orangerote Eisessiglösung wird auf Zusatz von Perchlorsäure intensiv karminrot (Farbe des Perchlorats). λmax (Eisessig) 549 mμ.

Kupplungsprodukte des 9-Methylthioxanthylium-perchlorats

a) Phenyldiazoniumsalz

3,1 g (1/100 Mol) Thioxanthylium-perchlorat und 1 g Natriumacetat in 200 ccm Eisessig lösen und mit Phenyldiazoniumsalz aus 1,3 g Anilinchlorhydrat in 20 ccm Eisessig versetzen. Die Lösung wird allmählich braunorange. Nach zwei Tagen mehrere ccm Perchlorsäure (70-proz.) zusetzen. Die Lösung wird sehr intensiv grün. Bei vor-

sichtigem Eiswasserzusatz fällt das Perchlorat aus. Umkristallisieren durch Auflösen in abs. Methanol und Zugabe von Perchlorsäure bis die Lösung rein tiefgrün ist; vorsichtiges Ausfällen mit Aether.

Bronzeglänzende violette Kristalle. Zersetzung ab 90°. Die meisten Lösungsmittel bewirken einen mehr oder weniger vollständigen Zerfall in den freien Azokörper. Lösungen des Perchlorats sind also nur bei Gegenwart überschüssiger Perchlorsäure erhältlich. Lösungsfarbe in Eisessig, Methanol und Alkohol grün in verschiedenen Nuancen. Lösung in konz. Schwefelsäure intensiv rot. λmax (Eisessig + $HClO_4$) 487 und 657 mμ.

Das Perchlorat lässt sich durch Behandeln mit Alkohol und wenig Natronlauge und darauffolgendes Ausfällen mit Wasser leicht in den freien Azokörper überführen. Lösungsfarbe gelb (Aether bis orange (Pyridin).

λmax (Benzol) 347 und 416 mμ
λmax (Pyridin) 348 und 415 mμ

b) Mit p-Nitrophenyldiazoniumsalz

Zu einer Lösung von 3,1 g Methylthioxanthyliumsalz und 1 g Natriumacetat in 200 ccm Eisessig wird eine Lösung von 1 g p-Nitrophenylantidiazotat in 25 ccm Eisessig gegeben. Die Lösung wird sofort dunkelbraun. Nach einer halben Stunde beginnt der freie Azofarbstoff sich auszuscheiden. Mit Wasserzusatz vollständig ausfällen; umkristallisieren aus Benzol.

Braune Kristalle. Smp. 180°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Pyridin; mässig löslich in Aether, Eisessig, Acetanhydrid; unlöslich in Ligroin, Methanol, Alkohol, Wasser. Lösungsfarbe orange (Aether bis orangerot (Pyridin)

λmax (Benzol) 366 und 472 mμ
λmax (Pyridin) 371 und 477 mμ

Die Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von Perchlorsäure tiefblau (Farbe des Perchlorats). Lösung in konz. Schwefelsäure intensiv rot. λmax (Eisessig + $HClO_4$) 510 und 648 mμ.

c) Mit 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsalz

3,1 g Methylthioxanthyliumsalz und 1 g Natriumacetat in 200 ccm Eisessig lösen und mit Diazoniumsulfat aus 1,83 g Dinitranilin in 20 ccm Eisessig versetzen. Die Lösung ist zuerst tief blauviolett, wird dann rotviolett und endlich schwach grün. Nach zwei Stunden wird das Kupplungsprodukt mit konz. Natriumacetatlösung in Wasser niedergeschlagen. Der freie Azokörper lässt sich aus Benzol umkristallisieren

Bronzeglänzende schwarze Kristalle. Zersp. 185°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Acetanhydrid, Pyridin; mässig löslich in Aether, Tetrachlorkohlenstoff; sehr schwer löslich in Ligroin, Methanol, Alkohol; unlöslich in Wasser, Lösungsfarben orange (Aether) bis karminrot (Pyridin).

λmax (Benzol) 351 und 505 mμ
λmax (Pyridin) 373 und 516 mμ

Die orangerote Eisessiglösung wird bei Zusatz von Perchlorsäure tief blauviolett (Perchloratbildung). λmax (Eisessig + $HClO_4$) 579 mμ.

Kupplungsprodukte des N-Methyl-9-methylacridinium-methylsulfats

a) Mit Phenyldiazoniumsalz

3,2 g (1/100 Mol) Acridiniumsalz in 5 ccm Eisessig und 30 ccm Wasser lösen und mit Phenyldiazoniumchlorid aus 1,3 g (1/100 Mol) Anilinchlorhydrat in 10 ccm Eisessig versetzen. Die Lösung wird rasch dunkelrot. Nach zwei Stunden 1,5 g Perchlorsäure zusetzen. Die Lösung wird grünstichig blau und das Farbstoffperchlorat beginnt sich auszuscheiden. Umkristallisieren aus abs. Methanol.

Metallisch glänzende schwarze Kristalle. Zersetzung ab 250°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Pyridin, Acetanhydrid; mässig löslich in Chloroform, Eisessig und Wasser; unlöslich in Ligroin, Aether, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösungsfarben sind in dünner Schicht blau in verschiedenen Nuancen, in höherer Konzentration violett bis rot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv orangegelb. λmax (Eisessig) 582 mμ.

Der freie Azofarbstoff (erhalten durch Abspaltung von Perchlorsäure mit Pyridin oder alkoholischem Kali) löst sich orangerot (Benzol) bis karminrot (Pyridin).

λmax (Benzol) 516 mμ
λmax (Pyridin) 528 mμ

b) p-Nitrophenyldiazoniumsalz

Zu einer Lösung von 3,2 g Acridiniumsalz in 5 ccm Eisessig und 30 ccm Wasser wird eine solche von 1,9 g Nitrophenylantidiazotat in 20 ccm Eisessig zugegeben. Die Lösung wird bald intensiv rot. Nach halbstündigem Rühren scheidet sich der freie Azokörper als voluminöser dunkelroter Niederschlag ab. Eine Umkristallisation lässt sich nur schwer durchführen.

Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Pyridin; mässig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Alkohol; wenig löslich in Ligroin, Aether; unlöslich in Wasser. Lösungsfarbe rot (Aether) bis blau (Pyridin). Die Lösung in Eisessig ist unter Farbsalzbildung intensiv karminrot.

λmax (Benzol) 576 mμ
λmax (Pyridin) 604 mμ

Das Perchlorat lässt sich darstellen durch Auflösen des freien Azokörpers in Eisessig und Zutropfen von Perchlorsäure. Beim Abkühlen scheidet sich das Perchlorat aus als schwarzgrünes kristallines Pulver. Zersp. 270°.

Gut löslich in Eisessig, Acetanhydrid, Pyridin; unlöslich in Benzol, Aether, Tetrachlorkohlenstoff. Lösungsfarbe rotviolett. λmax (Eisessig) 541 mμ.

c) Mit Dinitrophenyldiazoniumsalz

3,2 g Acridiniumsalz in 10 ccm Eisessig und 30 ccm Wasser mit Diazoniumsulfat aus 1,83 g Dinitranilin in 20 ccm Eisessig versetzen. Die Lösung wird rasch intensiv orangerot. Nach zwei Stunden 5 g Natriumacetat zusetzen und Eiswasser zutropfen. Der freie Azokörper fällt aus. Umkristallisieren aus Benzol.

Violettschwarze Kristalle. Smp. 163°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Pyridin; mässig löslich in Aether, Tetrachlorkohlenstoff; unlöslich in Ligroin, Methanol, Alkohol. Lösungsfarbe des freien Azokörpers karminrot (Aether) bis blaugrün (Pyridin). In perchlorsäurehaltigem Eisessig mit rotvioletter Farbe löslich (Farbe des Perchlorats).

λmax (Ligroin)	578 mμ
λmax (Tetrachlorkohlenstoff)	589 mμ
λmax (Aether)	582 mμ
λmax (Benzol)	599 mμ
λmax (Chloroform)	606 mμ
λmax (Pyridin)	598 mμ
λmax (Pyridin + 10 % H_2O)	610 mμ

Kupplungsprodukt des Diphenyläthylens

Mit 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsalz

1,8 g (1/100 Mol) Diphenyläthylen in 5 ccm Eisessig lösen und mit Diazoniumsulfat aus 1,83 g (1/100 Mol) 2,4-Dinitranilin in 20 ccm Eisessig gut mischen. Die Lösung wird sofort tiefbraun. Nach zwei Stunden wird das Kupplungsprodukt mit Wasser ausgefällt. Es scheidet sich als Oel aus. Nach dem Abdekantieren des Eisessig/Wasser-Gemisches wird das ölige Produkt im Vakuumexsikkator getrocknet und wird fest. Es wird aus Benzol umkristallisiert.

Citronengelbe Kristalle. Zersp. 207°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Pyridin; mässig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Eisessig, Acetanhydrid; unlöslich in Aether, Wasser. Lösungsfarbe gelb in verschiedenen Nuancen. In perchlorsäurehaltigem Eisessig mit gelber Farbe löslich. Lösung in konz. Schwefelsäure orangegelb.

λmax (Eisessig)	333 mμ
λmax (Benzol)	332 mμ

Kupplungsprodukt des Anisylphenyläthylens

Mit 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsalz

2,1 g (1/100 Mol) Anisylphenyläthylen wird in 15 ccm Eisessig gelöst und mit Diazoniumsulfat aus 1,83 g (1/100 Mol) 2,4-Dinitrani-

lin unter Rühren vereinigt. Sofort tiefrote Lösung. Nach 48 Stunden wird der ausgeschiedene freie Azokörper abgesaugt. Nach dem Trocknen wird aus Benzol umkristallisiert.

Schwarzrote Kristalle. Smp. 202°. Leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton und Pyridin; mässig löslich in Benzol, Eisessig, Acetanhydrid; unlöslich in Ligroin, Aether, Alkohol und Wasser. Lösungsfarbe orange (Benzol) bis orangerot (Pyridin). In konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

λmax (Benzol) 378 mμ
λmax (Pyridin) 388 μ

Kupplungsprodukte des Dianisyläthylens

a) Mit p-Nitrophenyldiazoniumsalz

2,4 g (1/100 Mol) Dianisyläthylen in 250 ccm Eisessig wird mit einer Lösung von 1,9 g (1/100 Mol) p-Nitrophenylantidiazotat in 25 ccm Eisessig vermischt. Das Reaktionsgemisch wird nach kurzer Zeit orangerot, und dunkelrote Kristalle beginnen sich abzuscheiden. Es wird abfiltriert, mit Eisessig nachgewaschen und getrocknet. Umkristallisieren aus Benzol.

Dunkelrote Nädelchen. Smp. 174°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Acetanhydrid, Pyridin; mässig löslich in Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Eisessig; wenig löslich in Ligroin, Methanol, Alkohol, Wasser. Lösungsfarbe gelb (Aether) bis orangerot (Pyridin). In konz. Schwefelsäure tiefviolette Lösung.

λmax (Benzol) 429 mμ
λmax (Pyridin) 438 mμ
λmax (konz. Schwefelsäure) 589 mμ

b) Mit 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsalz

1,2 g Dianisyläthylen in 125 ccm Eisessig werden mit Diazoniumsulfat aus 0,9 g Dinitranilin in 20 ccm Eisessig vereinigt. Die Lösung wird sofort tief blauviolett. Am folgenden Tag zeigt das Gemisch eine braungelbe Farbe. Bei Zusatz von Natriumacetatlösung scheidet sich ein roter zäher Brei ab. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und anschliessend im Exsikkator über Calciumchlorid drei Wochen stehengelassen. Nach dieser Zeit ist die Masse kristallin geworden. Umkristallisieren aus Aceton/Wasser.

Rote Nadeln. Smp. 200°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Nitrobenzol, Nitromethan, Essigsäureanhydrid, Pyridin; mässig löslich in Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig; unlöslich in Ligroin, Methanol, Alkohol, Wasser. Lösungsfarbe gelb (Aceton) bis rotorange (Pyridin). In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff rot.

λmax (Benzol) 391 mμ
λmax (Pyridin) 406 mμ
λmax (konz. Schwefelsäure) 522 mμ

$C_{22}H_{18}N_4O$ (434,4)

Ber.: C 60,8 H 4,17 N 12,9 O 22,1 %
Gef.: C 60,9 H 4,2 N 13,2 O 22,3 %

Kupplungsprodukte des Dimethylamino-diphenyläthylens

a) Mit Phenyldiazoniumsalz

Zu einer Lösung von 2,2 g (1/100 Mol) Dimethylaminodiphenyläthylen in 12 ccm Eisessig wird eine Phenyldiazoniumchloridlösung aus 1,3 g (1/100 Mol) Anilinchlorhydrat in 20 ccm Eisessig zugegeben. Die Lösung wird sofort tief blaugrün. Nach zwei Stunden wird 1,3 g Natriumperchlorat gelöst in 10 ccm Eisessig zugegeben. Das Farbstoffperchlorat fällt aus. Nach dem Trocknen wird es in Chloroform gelöst und mit Aether vorsichtig überschichtet.

Blaugrünes kristallines Pulver. Zersp. 176°. Löslich in Eisessig, Acetanhydrid, Chloroform mit grünstichig blauer Farbe; unlöslich in Ligroin, Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol. In Methanol und Alkohol tritt weitgehende Perchlorsäureabspaltung ein. λmax (Eisessig) 300 und 634 mμ.

Der freie Azofarbstoff kann isoliert werden durch Zugabe von Natronlauge zur methanolischen Lösung des Perchlorats bis die Lösung rein orangegelb geworden ist. Ausfällen mit Wasser. Das Produkt löst sich gelb bis orangegelb in Benzol, Aether und Pyridin.

λmax (Benzol) 330 und 437 mμ
λmax (Pyridin) 334 und 450 mμ

b) Mit p-Nitrophenyldiazoniumsalz

2,2 g Dimethylaminodiphenyläthylen werden in 12 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1,9 g (1/100 Mol) p-Nitrophenylantidiazotat in 20 ccm Eisessig versetzt. Die Lösung wird sofort tiefblau. Nach vierstündigem Stehen kann der freie Azofarbstoff mit Wasser niedergeschlagen werden. Umkristallisieren aus Benzol.

Schwarzgrüne Kristalle. Smp. 168°. Gut löslich in Benzol, Chloroform, Methanol, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff; wenig löslich in Ligroin, Aether; unlöslich in Wasser. Lösungsfarbe orange (Benzol) bis karminrot (Pyridin). In Eisessig intensiv blauviolett löslich unter Farbsalzbildung.

λmax (Benzol) 349 und 502 mμ
λmax (Pyridin) 355 und 527 mμ

c) Mit 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsalz

2,2 g Dimethylaminodiphenyläthylen in 12 ccm Eisessig lösen und mit Diazoniumsulfat aus 1,83 g (1/100 Mol) 2,4-Dinitranilin in

12 ccm Eisessig versetzen. Die Lösung wird sofort dunkelrot. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Farbsalzes als voluminöser kristalliner Niederschlag. Zur Isolierung des freien Azokörpers wird das Farbsalz in Pyridin aufgenommen und Eiswasser zugegeben. Umkristallisieren aus Benzol.

Fast schwarze Kristalle mit goldgrünem Oberflächenglanz. Zersp. 210°. Löslich in Benzol (violettrot), Tetrachlorkohlenstoff (rot), Chloroform, Aceton, Pyridin (blau); mässig löslich in Aether, Alkohol; kaum löslich in Ligroin; unlöslich in Wasser. In Eisessig tiefrote Lösung unter Farbsalzbildung.

λmax (Benzol) 362 und 553 mμ
λmax (Pyridin) 370 und 581 mμ

Zu der tiefroten Eisessiglösung Perchlorsäure zugeben. Das Perchlorat scheidet sich als dunkelgrüne Kristalle ab. Zersp. 206°. λmax (Eisessig) 528 mμ.

Kupplungsprodukte des Tetramethyldiaminodiphenyläthylens

a) Mit Phenyldiazoniumsalz

2,7 g (1/100 Mol) Tetramethyldiaminodiphenyläthylen werden in 20 ccm Eisessig gelöst. Zu dieser blauen Lösung gibt man Phenyldiazoniumchlorid aus 1,3 g (1/100 Mol) Anilinchlorhydrat gelöst in 15 ccm Eisessig. Nach zwei Stunden 5 ccm Eisessig mit 1,5 g Perchlorsäure zugeben und anschliessend 50 ccm Eiswasser zutropfen. Das Farbstoffperchlorat fällt aus. Umkristallisieren aus Methanol.

Fast schwarze Kristalle mit goldiggrünem Oberflächenglanz. Zersp. 160°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, Eisessig, Acetanhydrid mit tief violettblauer Farbe; unlöslich in Ligroin, Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Wasser. λmax (Eisessig) 332 und 596 mμ.

$C_{24}H_{27}N_4O_4Cl$ (470,93)

Ber.: C 61,2 H 5,8 N 11,9 O 13,6 Cl 7,5 %
Gef.: C 61,5 H 5,8 N 12,2 O 13,6 Cl 7,4 %

Der freie Azokörper kann isoliert werden durch Lösen des Perchlorats in Aethanol und vorsichtiger Zugabe von Natronlauge bis die Lösung rein orange wird. Dann mit Wasser ausfällen.

Orangerotes kristallines Pulver. Smp. 155°. Der Azokörper ist ausserordentlich säureempfindlich und wird an der Luft bald dunkel unter Salzbildung. Zur Reinigung kann man den freien Azokörper in Benzol lösen und mit Ligroin ausfällen. Löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin; mässig löslich in Ligroin, Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol. Lösungsfarben gelb (Aether, Ligroin) bis orange (Pyridin).

λmax (Benzol) 330 und 437 mμ
λmax (Pyridin) 334 und 450 mμ

b) Mit p-Nitrophenyldiazoniumsalz

Zu einer Lösung von 2,7 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen in 20 ccm Eisessig wird eine solche von 1,9 g Nitrophenylantidiazotat in 20 ccm gegeben. Nach drei Stunden mit 500 ccm Eiswasser verdünnen und die Essigsäure mit stark verdünnter Natronlauge langsam neutralisieren. Der ausgefallene Farbstoff wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Aus Benzol/Ligroin 1:1 umkristallisieren.

Violettschwarze Kriställchen. Smp. 206° unter Zersetzung. Gut löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Alkohol; etwas löslich in Ligroin, Aether. Lösungsfarbe orangerot (Ligroin) bis violett (heisses Pyridin), rot (Benzol). Die rotviolette Pyridinlösung wird auf Wasserzusatz blau. In Eisessig unter Salzbildung mit intensiv violettblauer Farbe löslich.

λmax (Benzol)	510 mμ
λmax (Pyridin)	537 mμ
λmax (Eisessig + 1 Tr. Perchlorsäure)	581 mμ

c) Mit 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsalz

2,7 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen + Diazoniumsulfat aus 1,83 g Dinitranilin in 20 ccm Eisessig lösen. Die Lösung wird sofort tiefviolett. Nach zwei Stunden 2 g Natriumacetat gelöst in 400 ccm Wasser zugeben. Der ausgefallene Azokörper wird ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Umkristallisieren aus Xylol.

Violettschwarzes kristallines Pulver mit goldiggrünem Oberflächenglanz. Smp. 206°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin; etwas löslich in Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol. Lösungsfarben rot (Ligroin), rotviolett (Benzol), violett (Chloroform), blau (Pyridin). In Eisessig unter Salzbildung mit intensiv rotvioletter Farbe löslich.

λmax (Benzol)	562 mμ
λmax (Pyridin)	606 mμ
λmax (Eisessig + Perchlorsäure)	528 mμ

Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wird ein zusammenfassender Ueberblick über das Gebiet der Aethylenazofarbstoffe gegeben.

a) Ausgehend von 2-Methyl-4-phenyl-5,6-benzopyryliumsalz, 4-Methyl-2-phenyl-5,6-benzopyryliumsalz, 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz und 2,3-Dimethyl-4,6-diphenylpyryliumsalz werden durch Kuppeln mit den Diazoniumsalzen aus Anilin, 4-Nitranilin, 2,4-Dinitranilin und Anthranilsäure Aethylenazofarbstoffe und deren Säureadditionsprodukte dargestellt. Die Farbstoffe aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz werden durch Umsatz mit Anilin in die entsprechenden N-Phenylpyridinfarbstoffe umgewandelt. Die Spektren der freien Aethylenazofarbstoffe werden in den Benzol- und Pyridinlösungen ausgemessen, die Spektren der Farbsalze in Eisessiglösungen.

b) Die Kupplungsfähigkeit des 4,4'-Diäthoxydinaphthyläthylens wird untersucht. Es ergibt sich, dass bei der Einwirkung von diazotiertem p-Nitranilin die Kupplung unmittelbar am Naphthalinkern in p-Stellung zur Aethoxygruppe erfolgt unter Abspaltung der Seitenkette.

c) Die in der Dissertation B. Cyriax (Bonn 1936) beschriebenen Aethylenazofarbstoffe und deren Säureadditionsprodukte aus Diphenyläthylen, Anisyläthylen, Dianisyläthylen, Dimethylaminodiphenyläthylen, Tetramethyldiaminodiphenyläthylen, Methylthioxanthyliumsalz, Methylxanthyliumsalz, 9,10-Dimethylacridiniumsalz, 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz werden sämtliche erneut dargestellt und ihre Spektren ausgemessen. Einige bisher nicht rein erhaltenen Produkte werden in analysenreinem Zustand gefasst.

Anhand des nunmehr vorliegenden Materials wird versucht, Regeln über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe zu ermitteln. Folgende allgemein gültige Gesetzmässigkeiten ergeben sich:

In den freien Aethylenazokörpern wirkt die Einführung der Carboxylgruppe und von Nitrogruppen in die aktive Komponente stark bathochrom. Der bathochrome Effekt beim Uebergang von den unsubstituierten Grundkörpern zu den 4-Nitroderivaten ist wesentlich stärker als beim Uebergang von den 4-Nitroderivaten zu den 2,4-Dinitrokörpern. Bei analoger Konstitution der Farbstoffe nimmt der bathochrome Effekt in grossen Zügen mit der Basizität der passiven Komponente zu. Die bathochromen Effekte erreichen Werte bis zu rund +170 mμ.

Eine ganze Anzahl der freien Aethylenazofarbstoffe sind blau und grün, was für einfach gebaute Monoazofarbstoffe ganz ungewöhnlich ist. Diese bathochromen Effekte erklären sich aus

der Verstärkung des Chromophorensystems durch die elektronenbindenden Carboxyl- und Nitrogruppen. Auffallend ist die starke Solvatochromie vor allem bei den nitrogruppenhaltigen Farbstoffen. Bei den Säureadditionsprodukten der Aethylenazofarbstoffe ist genau der umgekehrte Effekt festzustellen. Die Nitrogruppen und Carboxylgruppen wirken hypsochrom. Dabei ist der hypsochrome Effekt beim Uebergang von den unsubstituierten Farbsalzen zu den 4-Nitroderivaten wesentlich schwächer als beim Uebergang von diesen zu den 2,4-Dinitroderivaten. Bei analoger Konstitution der Farbsalze nimmt in grossen Zügen der hypsochrome Effekt ab mit der Basizität der passiven Komponente. Es werden hypsochrome Effekte bis zu rund -100 mμ beobachtet. Diese hypsochromen Effekte erklären sich zwanglos aus der Abschwächung des Auxochromcharakters der Phenylaminogruppe durch die elektronensaugenden Carboxyl- und Nitrogruppen.

Literaturverzeichnis

1) V. Meyer u. G. Ambühl, Ber.dtsch.chem.Ges. 8, 751 (1875)
2) V. Meyer, Ber.dtsch.chem.Ges. 10, 2075 (1877)
3) R. Meyer, Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 118 (1888)
4) K.H. Meyer, Ber.dtsch.chem.Ges. 52, 1468 (1919)
5) K.H. Meyer, Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 2283 (1921)
6) W. König, Ber.dtsch.chem.Ges. 57, 891 (1924)
7) E. Rosenhauer, J.Prakt.Chem. [2] 107, 232 (1924)
8) R. Wizinger, Chimia 7, 273 (1953) [zusammenfassender Bericht]
9) J. Fontaine u. R. Wizinger, Ber.dtsch.chem.Ges. 60, 1377 (1927)
10) J. Schmidlin u. R. v. Aescher, Ber.dtsch.chem. Ges. 43, 1153 (1910) - A. Finkelstein, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 1533 (1910) - J. Norris, R. Thomas u. M. Brown, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 2940 (1910)
11) W. Madelung u. M. Oberwegner, Ber.dtsch.chem.Ges. 60, 2469 (1927)
12) B. Cyriax, Diss. Bonn (1936) - R. Wizinger u. B. Cyriax, Helv. Chim.Acta 28, 1018 (1945)
13) R. Wizinger u. B. Cyriax, Helv.Chim.Acta 28, 1018 (1945)

14) W.W. Rasumowski u. Je.F. Rytschinka, Ber.Akad.Wiss. UdSSR 88, 839, 11/2 (1953) [C. 5491 (1953); J.Gen.Chem.UdSSR 27 (89), 3143 (1957) [C. 13478 (1958)]

15) A.D. Ainley u. R. Robinson, J.Chem.Soc. (London) 1937, 369

16) A. Quillico u. M. Fresi, Gazz.Chim.Ital. 48, 380 (1928)

17) H. Maxmeier u. A. Pfeil, Ber.dtsch.chem.Ges. 97, 815 (1964)

18) H. Wahl u. M.T. Le Bris, C.r.hebd.Séances Acad.Sci. 234, 631 (1952); 235, 1405 (1952); 236, 294 (1953) - H. Wahl, Bull. Soc.chim. France 1952, 436 - H. Wahl u. M.T. Le Bris, Bull. Soc.chim. France 1954, 248, 251

19) H. Wahl u. Fr. Gault, C.r.hebd.Séances Acad.Sci. 240, 983 (1955)

20) H. Wahl u. Fr. Pierrot, C.r.hebd.Séances Acad.Sci. 239, 1049 (1954); 240, 879 (1955); 242, 913 (1956)

21) a) J.E. Humphries, J.chem.Soc. (London) 1926, 374

b) H. Wahl u. M.T. Le Bris, Bull.Soc.chim. France 1954, 1277 - hierzu auch R. Wizinger u. K. Atakan, Helv.Chim.Acta 39, 1330 (1956); R. Wizinger, Chimia 8, 93 (1954); K. Atakan, Diss. Basel (1952) [unverk. Fassung]

c) E.B. Knott, J.chem.Soc. (London) 1951, 1586 - H. Wahl u. M.T. Le Bris, Bull.Soc.chim. France 1954, 587, 1277

22) Patentanmeldung C 13732 IV b/22a, 14 [Erfinder: Dr. R. Rüegg]

23) W. Schneider, Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 2289 (1921)

24) H. Kling, Diss. Basel (1960)

25) W. Haldemann, Diss. Basel (1956)

26) H. Kirner, Diss. Basel (1958)

27) K. Wagner, Diss. Basel (1949)

28) A. Baeyer u. J. Piccard, Liebigs Ann.Chem. 384, 216 (1911)

29) Y. Al Attar u. R. Wizinger, Helv.Chim.Acta 46 (1963)

Curriculum vitae

Am 15. Juni 1934 wurde ich, Gopinath, als Sohn des C.V. Raman Nair und seiner Ehefrau Sreedevi Amma in Pattambi (Indien) geboren.

Von 1940 bis 1952 besuchte ich die St. Xavier's High School in Ahmedabad. Nach dem bestandenen Secondary School Leaving Examination studierte ich am L.D. Arts and M.G. Science Institute der University of Gujerat, Ahmedabad. 1956 erhielt ich den B.Sc. Degree für Chemie im Hauptfach und Physik im Nebenfach.

Im Wintersemester 1957 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Nach Beendigung des Grundstudiums begann ich im Frühjahr 1960 auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger die vorliegende Dissertation.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei den Herren Professoren W. Becker, G. Bombach, M. Brenner, H. Dahn, H. Erlenmeser, C. Grob, W. Jenny, W. Kuhn, A. Marxer, Ch. Tamm, R. Wizinger.